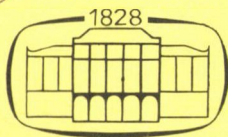


✓ 307.243

78
1994



Kémiai Közlemények

78
kötet
1-2

Főszerkesztő
Markó László

Akadémiai Kiadó, Budapest 1994 KEKOAS 78 (1-2) 1 – 222 (1994)

KÉMIAI KÖZLEMÉNYEK

A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA
KÉMIAI TUDOMÁNYOK OSZTÁLYÁNAK FOLYÓIRATA

78. KÖTET 1—2. SZÁM

Főszerkesztő:

MARKÓ LÁSZLÓ

Szerkesztő:

CSÁKVÁRI BÉLA

A szerkesztőbizottság tagjai:

BLICKLE TIBOR, BURGER KÁLMÁN, GÖRÖG SÁNDOR,
HARGITTAI ISTVÁN, HOLLÓ JÁNOS, PUNGOR ERNŐ,
SZÁNTAY CSABA, TÜDŐS FERENC, VÉRTES ATTILA

A Kémiai Közlemények változó terjedelmű füzetekben jelenik meg. Egy kötet általában két füzetből áll. Évente két kötet kerül kiadásra.

A folyóiratban a Magyar Tudományos Akadémia Kémiai Tudományok Osztályán, bizottságaiban és munkabizottságaiban, ill. akadémiai rendezvényeken elhangzott kémiai előadások, továbbá egy-egy témakör újabb eredményeit kritikailag összefoglaló közlemények kerülnek közlésre.

A kéziratokat 5—15 soros magyar és angol nyelvű összefoglalással ellátva a szerkesztőségbe kérjük beküldeni: Csákvári Béla, 1518 Budapest 112, Pf. 32 címre. A szerkesztőség telefonszáma: 166-9888/1605.

A Kémiai Közlemények előfizetési ára 1994-ben kötetenként 484,- Ft 10%-os áfával. Belföldi megrendelések az Akadémiai Kiadó (1117 Budapest, Prielle Kornélia u. 19—35. Pénzforgalmi jelzőszám: 215—11488), külföldi megrendelések a KULTURA Külkereskedelmi Vállalat (1389 Budapest, Fő utca 32. Pénzforgalmi jelzőszám: 218—10990) útján eszközölhetők.

Székfoglaló*

A SZERKEZETI KÉMIA PERSPEKTÍVÁI

HARGITTAI ISTVÁN

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

(BME Általános és Analitikai Kémia Tanszék és ELTE-MTA Szerkezeti Kémiai
Kutatócsoport)

1. Bevezetés

A kémia nagyrészt szerkezeti kémia. Megfordítva pedig, a szerkezeti kémia a szerkezetek tudományának is része. Erre a kettősségre tanulságos példa a stabilis C_{60} molekula szerkezetének felfedezése [1].

H. W. Kroto [2] elbeszéléséből tudjuk, hogy milyen jelentős segítséget jelentett számára az a körülmény, hogy ismerte Buckminster Fuller alkotásait, abban, hogy megállapítsa a C_{60} szimmetrikus csapott ikozaéderes szerkezetét. Különösen az Egyesült Államoknak az 1967-es montreali EXPO-ra épített gömbalakú kiállítási csarnoka volt rá hatással, és emlékezett arra, hogy a sok hatszögű lap között volt néhány ötszögű is. Itt most egy másik, szintén nem kémiai példát mutatok be arra, hogy a hatszögű laplemek között ötszögűekre is szükség van gömbalak kialakításához. Az 1. ábra gömbje a pekingi Tiltott Város egyik palotáját őrző bronzoroszlán mancsa alatt látható.

A matematikusok számára már Euler óta ismert és megoldott feladat volt gömbalakú szerkezetek kialakítása laplemekből. Idézem például Gasson *Geometry of Spacial Forms* [3] című könyvének bevezetőjét. A könyv szinte a buckminsterfullerén felfedezésének előestéjén jelent meg.

"Kizárólag hatszögű lapokból nem lehet gömbfelületet kialakítani. Mindig szükség van 12 ötszögű lapra is ahhoz, hogy azután tetszőleges számú hatszögű lappal gömbfelületet alakítsunk ki."

* A székfoglaló előadás elhangzott: 1993. november 16.



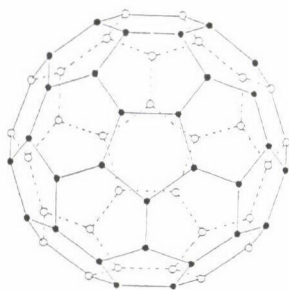
1. ábra. Hatszögű laplemek között ötszögűek is találhatók a pekingi Tiltott Város egyik palotáját őrző bronzoroszlán mancsa alatti gömbön. Szerző felvétele

A csapott ikozaédernek 20 hatszögű lapja van a 12 ötszögű lapon kívül és ez egy Archimedesi félszabályos test. Azok a szénvegyületek, amelyek kalitkaszerű molekuláját 12 ötszög és különböző (egynél nagyobb) számú hatszög alkotja, a fullerének közé tartoznak. A C_{60} molekula neve buckminsterfullerén.

Természetesen Gasson ezeket a szerkezeteket nem nevezi fulleréneknek, de figyelemre méltó, hogy annyira fontosnak tartja őket, hogy a könyv rövid bevezetőjében részletesen foglalkozik velük. Néhány éven belül kitűnt, hogy ezeknek a szerkezeteknek milyen óriási jelentőségük van a kémiában. A matematikus Gasson ezt nem is sejté 1983-ban, de közhelynek tűnő megállapításai a szerkezeti kémiára ugyanúgy vonatkoznak, mint a geometriára. "Szerkezeti jellegzetességek mindenütt találhatók. ... A geometriai szerkezet tanulmányozása egyetemes fontosságú." Egészítsük ki mindezt Kepler szavaival, "Ubi materia, ibi geometria" [4].

2. A molekulageometria jelentősége

A különlegesen stabilis C_{60} molekula csapott ikozaéderes geometriája évekig csak hipotézis volt. Az anyag felfedezését, összetételének azonosítását hamarosan követte az infravörös spektroszkópiái [5] és magmágneses rezonancia spektroszkópiái [6] bizonyítékok megjelenése. Mindez igazolta a molekula feltételezett alakját és szimmetriáját. A molekulaszerkezet végső és teljes bizonyítékát azonban a buckminsterfullerén-molekula geometriai szerkezetének meghatározása jelentette (2. ábra). Az 1. táblázat a különböző módszerekkel meghatározott kötéshosszakat tartalmazza [7-10].



2. ábra. A buckminsterfullerén, C_{60} , csapott ikozaéderes modellje

1. táblázat

A buckminsterfullerén, C_{60} , molekulában meghatározott kötőhosszak (Å)

	GED ^a (1000 K, r_g)	NK ^b (5 K, r_α)	RK ^c (110 K, r_α)	MO ^d (r_e)	
	1991	1991	1992	1992	
C(5)–C(6) ^e	1.458(6)	1.455(12)	1.445(5)	1.45	C(5)–C(6)
C(6)–C(6) ^f	1.401(10)	1.391(18)	1.399(7)	1.39	C(6)–C(6)

^a Gázfázisú elektrondiffrakció [6]

^b Neutron-kristallográfia [7]

^c Röntgen-kristallográfia [8]

^d Ab initio MO számítások [9]

^e Szomszédos ötszög és hatszög közös oldala

^f Két szomszédos hatszög közös oldala

A molekulageometria a molekulát felépítő atommagok relatív helyzetét jelenti. A kémikus számára legjobban ezt az ún. belső koordináták, azaz a kötőhosszak, kötésszögek és forgási szögek fejezik ki.

Bemutatok néhány idézetet annak illusztrálására, hogy milyen fontos a molekulageometria ismerete. Felix Franks [11] írja a polivíz történetéről szóló könyvében:

"Egy új kémiai vegyület azonosításában a központi kérdés a molekulaszervezet meghatározása, ami a molekulában az atomok kapcsolódási rendjének, a kötések hosszának és erősségének és a molekula alakjának meghatározását jelenti."

Franks természetesen azért is hangsúlyozza a molekulaszervezet meghatározásának jelentőségét, mert erre a polivíz esetében soha nem került, és nem is kerülhetett, sor, de ilyen irányú törekvések elősegítették volna annak kiderítését, hogy a polivíz nem is létezik.

Egy másik erőteljes megállapítás Roald Hoffmanné [12]:

"A kémiában a legalapvetőbb feladat, a molekula geometriai szerkezetének meghatározása, ..., ami kiindulási pontja annak, hogy megérthessük a molekula összes fizikai, kémiai és biológiai tulajdonságait."

Marlin Harmony [13] írta nemrég,

"A molekula legjellemzőbb tulajdonsága háromdimenziós szerkezete, azaz alkotó atomjainak geometriai elrendeződése. Nem kétséges, hogy a molekulaszervezetre vonatkozó mennyiségi ismereteink szorosan követték, ha nem vezették, a kémia 20. századbeli fejlődését."

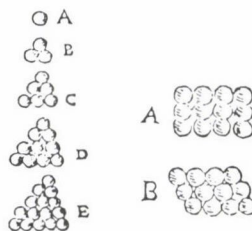
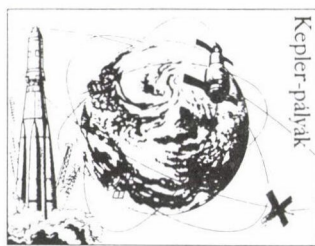
Következzék most két tömör, de nem kevésbé hatásos megfogalmazás. Az egyik C. A. Coulson-tól [14] származik, "Addig nem érthetjük meg egy molekula viselkedését, amíg nem ismerjük szerkezetét, azaz méretét, alakját és kötéseinek a természetét." A másikat pedig Linus Paulingnak tulajdonítják: "Egy kémiai kötés legfontosabb jellemzője a hossza."

Hangsúlyoznunk kell azonban, hogy a molekulageometria csupán egy a molekulaszervezet három legfontosabb sajátsága közül. A másik kettő az intramolekuláris mozgás, ami az atommagok relatív helyváltoztatását jelenti az egyensúlyi helyzetükhöz képest, és az elektronsűrűség-eloszlás. Természetesen mindkét sajátság szorosan összefügg a molekulageometriával.

3. Visszapillantás

A perspektívák nemcsak a jövőt, a múltat is jelentik. Érdekes és hasznos is a szerkezeti kémia kezdeteit is áttekinteni. A jelen előadásban csak néhány momentumot említek meg, köztük egy-egy olyat is, amelyet elfeledtek, vagy esetleg ma más megvilágításban láthatjuk, mint korábban. Meg sem kísérek azonban egy teljes képet összeállítani, vagy akárcsak az abszolút értelemben legfontosabb eredményeket kiválasztani.

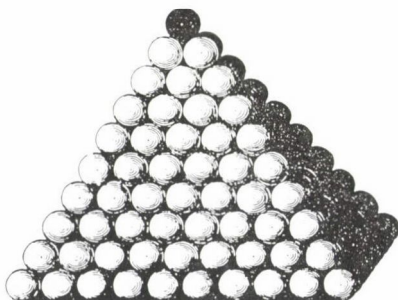
Johannes Keplert már idéztem azzal kapcsolatban, hogy milyen fontosnak tartotta a geometriát. Számomra Kepler a tudomány történetének egyik legnagyobb alakja, akinek a munkássága az utóbbi időben kezd igazán elismertté válni (és a korábbinál jobban ismertté is azáltal, hogy angolul megjelentetik a munkáit, például a hópelyhekről írottat). Kepler [15] volt az első, aki foglalkozott a részecskék illeszkedésével a hókristályok tanulmányozása során.



3. ábra. Kepler magyar bélyegen és modellje [15] szoros illeszkedésű gömbökkel

A 3. ábrán idézett rajzai ma is alkalmasak az atomok és ionok illeszkedésének illusztrálására, pedig azok Dalton előtt 200 évvel és a röntgen-kristallográfia kezdete előtt 300 évvel készültek. Jól ismertek az ókori görögöknek az atomokra vonatkozó filozófiai elképzelései. Elég csak Demokritoszt (i. e. 460-370) idéznünk "Semmi sem létezik csak atomok és az üres tér; minden egyéb csak vélemény" [16].

Megjelent a szoros illeszkedésre vonatkozó elképzelés Daltonnál is (4. ábra), amikor a gázok abszorpcióját tanulmányozta [17].



4. ábra. Dalton modellje szoros illeszkedésű gömbökkel

Szeretném Avogadro törvényének (5. ábra) áttételes szerkezeti vonatkozására felhívni a figyelmet. "Minden gáz egyenlő térfogata, ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson, azonos számú molekulát tartalmaz." Számunkra, kémikusok számára ez egy magától értetődő, szinte közhelynek számító alaptörvény. Buckminster Fuller [18] számára azonban Avogadro törvénye valami mást is jelentett, mégpedig azt, hogy a kémikusok számára a térfogat, a tér, nem csupán absztrakció, hanem igazi anyagi valóság.



5. ábra. Avogadro és törvénye olasz bélyegen



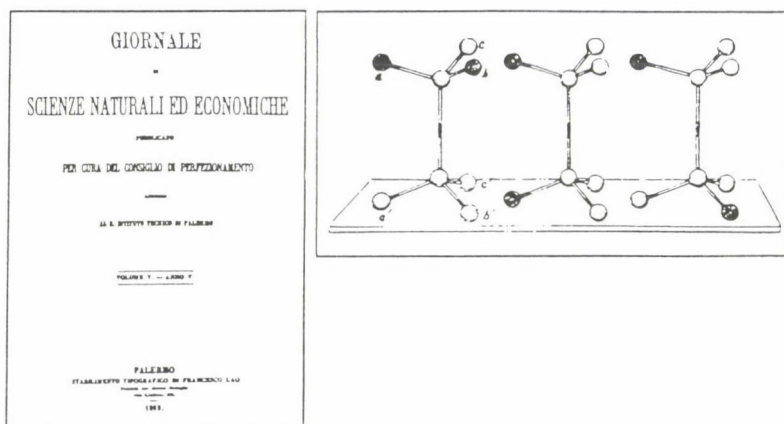
6. ábra. Gay-Lussac francia bélyegen

Gay-Lussacot (6. ábra) is idézem, de nem a gáztörvényekkel kapcsolatban. Van egy érdekes megjegyzése [19], amely napjainkban is tanulságos. Ezt írta, "Már nincs messze az a nap, amikor a kémiai jelenségek nagy részét majd kiszámíthatjuk." Ma ehhez nyilvánvalóan közelebb vagyunk, mint Gay-Lussac idejében, de valószínűleg még ma is távolabb vagyunk ettől, mint ahogy azt Gay-Lussac gondolhatta. Az viszont igaz, hogy a legjobb számítási módszerek ma már a kísérleti módszerekkel egyenrangú partnerek a szerkezeti kémiai kutatásban. Ezért is olyan kritikus, hogy pontosan tudjuk, melyik módszer milyen információit szolgáltat (1. alább).

A szerkezeti kémia közvetlen gyökerei Pasteur, van't Hoff és mások jól ismert felfedezéseihez nyúlnak vissza [20]. A szén négy kötésének tetraéderez elrendeződését azonban először Emanuele Paternò írta le egy kevésbé ismert palermói folyóiratban [21]. Mivel hipotézisének következményeit nem dolgozta ki, végül is van't Hoff és Le Bel vált híressé ugyanezért a felfedezésért. Paternò 1869-es cikke nemcsak a tetraéderez szerkezet leírásáért érdekes, hanem azért is, mivel valószínűleg ebben a dolgozatban van szó először arról is, amit ma konformációs izomériának nevezünk. A vonatkozó részt itt egy angolra fordított olasz könyv [22] nyomán idézem:

"... a szerves vegyületek az elemek atomiságán és különösen a szén tetra-atomiságán alapuló konstitúciós elméletének egyik alapelve az, hogy a szénatom négy vegyértékének kémiaiilag azonos funkciója van. Ez az egyenértékűség csak akkor lehetséges ha csak egyetlen metil-klorid, metil-alkohol, stb. létezik. ... Ami a három $C_2H_4Br_2$ izomert illeti, feltéve, hogy valóban léteznek, őket könnyen megmagyarázhatjuk anélkül, hogy különbséget kellene feltételeznünk a szénatom négy vegyértéke között, ... , amikor azok a szabályos tetraéder négy csúcsa felé irányulnak. Ilymódon az első módosulatban a két brómatom (vagy bármilyen más egyvegyértékű csoport) ugyanahhoz a szénatomhoz kapcsolódik. A többi módosulatban pedig a két brómatom két különböző szénatomhoz kapcsolódik, azzal a különbséggel, hogy az egyik esetben a két brómatom egymáshoz képest szimmetrikusan helyezkedik el, a másik esetben pedig nem ... "

Mindezt jól illusztrálja Paternò [21] eredeti ábrája (7. ábra).



7. ábra. Illusztráció Paternò 1969-es dolgozatából [21]

Ami a konformációs analízist illeti, még jó 70 évet kellett várni ahhoz, hogy Odd Hassel [23] elvégezze és leírja az első konformációs analízist a ciklohexán és származékai elektrondiffrakciós vizsgálata nyomán. Az eredeti norvég nyelvű cikket sokan idézték, de kevesen olvasták, mígnem további negyedszázad múltán a dolgozat angolul is megjelent.

A szerkezeti kémia 20. századbeli fejlődéséből még G. N. Lewis [24] alapvető felismerésére emlékeztetek, az elektronpár által kialakított kovalens kötés gondolatára. Az elektronpár/kovalens kötés elképzelés ma is benne van a molekulaszervezet különböző modelljeiben (l. pl. a vegyértékhéj elektronpár taszítási VSEPR modellt, [25]).

4. Szerkezetek összehasonlítása

A szerkezetek összehasonlítása mindig is a kémiai viselkedés értelmezésének és előrejelzésének egyedülállóan gazdag forrása volt. A kémiai tulajdonságok, változásai és a molekulaszervezet egymástól elválaszthatatlanok. Nemrégiben Peter Murray-Rust [26] külön is hangsúlyozta az összehasonlítások jelentőségét. Becslése szerint Linus Paulingnak a *The Nature of the Chemical Bond* első kiadása [27] idején a 90-es évekre összegyűlt szerkezeti kémiai információknak mindössze 0.01 %-a állt rendelkezésére. A szerkezet és kötés közötti összefüggésekre vonatkozó alapvető megállapításai azonban ma is érvényesek.

Azt a triviálisnak tűnő kérdést, hogy mit jelent két vegyület molekuláinak hasonlósága, különösen pedig két szerkezet hasonlósága, egyáltalán nem triviális megválaszolni. Murray-Rust [28] ezzel a kérdéssel is foglalkozott. Ebből a szempontból különösen érdekes a sokváltozós statisztikus módszerek alkalmazása. Ezekkel ugyanis

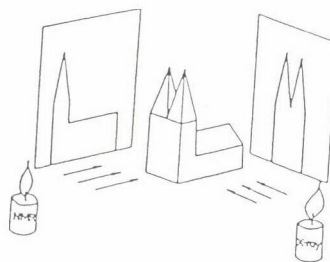
eredményesen lehet nagy adathalmazokban is összefüggéseket, törvényszerűségeket keresni a különböző szerkezetek között.

Máris sok eredmény született az adatbankok alkalmazásából. A legfontosabbak a Cambridge Crystallographic Database (a Cambridge-i Egyetemen) és az Inorganic Crystal Structure Database (a Bonni Egyetemen), valamint a Protein Data Bank (Brookhaveni Nemzeti Laboratóriumok) (lásd, pl. [26, 28]). Gázfázisú molekulageometriákra az adatbank szerepét a Landolt-Börnstein sorozat három kötete [29] tölti be. A harmadik kötet 1992-ben jelent meg. A három kötet összesen 2900 molekula alapállapotú és esetenként gerjesztett állapotú geometriájának paramétereit tartalmazza.

4.1. Reprezentációk

Ma már sokféle kísérleti és számítási módszer áll rendelkezésünkre a molekulageometria pontos meghatározására [30]. A kísérleti hiba gyakran kisebb, mint azok az ún. *operációs hatások*, amelyek az eredményekben a különböző módszerek alkalmazásának következményeként okoznak eltéréseket. Ilyen operációs hatások származnak abból, hogy az anyag és az alkalmazott sugárzás közötti kölcsönhatás különböző természetű a különböző fizikai módszerek esetén. Így például a röntgensugár szórását kizárólag az elektronsűrűség-eloszlás okozza. Ezért a röntgendiffrakcióval meghatározott atomtávolság nem atommagtávolság, hanem az elektronsűrűség-eloszlások súlypontjai közötti távolság. Ha az elektronsűrűség-eloszlás gömbszimmetrikus, akkor a súlypontja egybeesik a mag helyzetével; általában azonban nem ez a helyzet. Ezzel szemben például az elektrondiffrakció és a neutrontdiffrakció maghelyzetekre vonatkozó távolságokat szolgáltat.

A molekularezgések átlagolása is különbözőképpen történik a különböző fizikai jelenségeket alkalmazó fizikai módszerekben és a molekularezgések is operációs hatások forrása. Grimmer [31] szemléletesen illusztrálta, hogy a különböző módszerek ugyanarról a szerkezetről, az operációs hatások miatt, különböző, esetenként ellentmondónak tűnő, információt szolgáltatnak (8. ábra). Még a kismértékű operációs hatások is fontossá válnak a meghatározási pontosság növekedésével, ezért figyelembevételükre szükség van az igényes összehasonlításokban [30].



8. ábra. Ugyanarról az épületről eltérő információk.
Grimmer [31] illusztrációja

Először L. S. Bartell [32] foglalkozott a molekularezgések hatásával az atom(mag)-távolságok meghatározásában. Akkor az elérhető pontosságok ezt az eljárást még nem igazán igényelték. Ma viszont ennek a kérdésnek a kezelése meghatározó a valóban elérhető pontosság szempontjából (l. az Accurate Molecular Structures c. könyvet [30]).

Az ún. operációs geometriai paraméterek a kísérleti adatokból közvetlenül származó atom(mag)-távolságoknak felelnek meg. Ezeknek a paramétereknek nincs jól meghatározott fizikai tartalmuk. A leggyakrabban előforduló operációs magtávolságok a következők:

- r_a Effektív magtávolság, amely közvetlenül az elektrondiffrakciós intenzitásadatok analizéséből kapható. Egyszerűen és jó közelítésben átalakítható r_g távolsággá (l. alább), $r_g \approx r_a + l^2/r_a$, ahol l a közepes rezgési amplitúdó. Összehasonlításokban tehát mindenképpen indokolatlan az r_a paraméter használata; helyesebb r_g -t használni.
- r_0 Effektív magtávolság a forgási állandókból; rendszerint, de nem mindig, a rezgési alapállapotra vonatkozik. Erősen függ az izotópösszetételtől. Az egyensúlyi magtávolságtól (r_e) néhány század Å-nyit is eltérhet.
- r_s Effektív magtávolság, amelyet az atomok izotóphelyettesítéses koordinátáiból határoznak meg. Csak enyhén függ az izotópösszetételtől és az egyensúlyi magtávolságtól csupán néhány ezred Å-nyit térhet el.

Pontos fizikai tartalmú magtávolságok:

- r_e Az egyensúlyi maghelyzetek közötti távolság a potenciális energiafüggvény minimumában. Kísérletből közvetlenül nem kapható meg. Valamennyi számítási módszer elvileg ezt az egyensúlyi magtávolságot szolgáltatja. Azért csak elvileg, mert a bázisfüggvények megválasztása, az alkalmazott közelítések és számítási módszerek befolyásolhatják az eredményt.
- r_g Magtávolságátlag, amely tükrözi az adott hőmérsékleten végbemenő összes rezgések hatását. Ezt a paramétert jó közelítésben közvetlenül előállíthatjuk az elektrondiffrakciós analizisből.
- r_a^0/r_z Az átlagos maghelyzetek közötti távolság rezgési alapállapotban; r_a^0 és r_z jelentése azonos; r_z -t a forgási spektrumokból, a rezgési hatásokra korrigált forgási állandókból kapják. r_a az átlagos maghelyzetek közötti távolság adott T hőmérsékleten az összes jelenlévő rezgési állapotokra átlagolva. r_a -t és r_a^0 -t a rezgési hatásokra korrigált elektrondiffrakciós adatokból kapják.

Az r_e egyensúlyi szerkezet a molekulageometria egyértelmű reprezentációja. A kötéshossz másik nagyon jó reprezentációja az r_g , mivel ez a valóságos, a molekularezgésekre átlagolt távolság. Az r_a és r_a^0/r_z távolság kevésbé előnyös kötéshosszak jellemzésére, mivel ez az egyensúlyi maghelyzeteket összekötő irányra vetített átlagos távolság. Ugyanakkor az r_a és r_a^0/r_z távolságok a legalkalmasabbak a kötésszögek

kifejezésére. (Ezzel szemben az r_g távolságokból számított kötősszögnek nincs pontos fizikai tartalma.) A különböző módszerekkel meghatározható távolságokat a 2. táblázat, az intramolekuláris mozgás hatását a különböző távolságrepresentációkban pedig a 3. táblázat foglalja össze.

2. táblázat

Módszerek és távolságok

Közeg	Módszer	Operációs geometria	Pontos jelentésű geometria
Szilárd	Röntgen-diffrakció	" r "	r_α
	Neutron-diffrakció	r_α	r_α
Gáz	Elektron-diffrakció	r_u	r_g & r_α
	Forgási spektroszkópia	r_0, r_s	r_z
Különféle	NMR spektroszkópia	r_α	r_α
Számítógép	Elméleti számítások	" r_e "	r_e

3. táblázat

Különféle tényezők hatása a távolságrepresentációkban

Reprezentáció	Deformációs mozgás	Hőmérséklet	Izotóp-összetétel
r_g	+	+	+
r_α	-	+	+
r_α^0/r_z	-	-	+
r_e	-	-	-

4.2. Eltérések

Minél kevésbé merev a molekula és minél magasabb a kísérleti hőmérséklet, annál nagyobb az r_g/r_e különbség. Azonban ez a különbség már meglehetősen merev molekulák esetében és még viszonylag alacsony hőmérsékleten is nagyobb lehet, mint a kísérleti hiba. Többféle módszer is ismeretes az r_g távolságnak r_e -be történő átalakítására. Az r_g és r_e értékére néhány példát a 4. táblázat mutat be Kuchitsu nyomán [33].

Nemrégiben Harmony [13] áttekintette azokat a módszereket, amelyekkel a rezgési hatásokat korrigálni lehet a spektroszkópiai adatokban, és a következőt állapította meg:

"... félévszázad spektroszkópiai vizsgálatai után ma már lehetőség van arra, hogy közel- r_e jelentésű kötéshosszakat és kötésszögeket határozzunk meg mérsékelt bonyolult (6-8 nehézatomos) szerves molekulákban."

Az utóbbi években és várhatóan a jövőben egyre nagyobb számban hasonlítanak össze *kísérletileg* meghatározott és *számított* szerkezeti adatokat. Mivel az adatok eredetétől függően fizikai jelentésük különböző, ezt az összehasonlításban figyelembe kell venni [34]:

"Valóban pontos összehasonlításhoz a kísérletileg meghatározott kötéshosszakat csak a megfelelő korrekciók után vehetjük egybe a számítottakkal; ehhez az összehasonlításban felhasznált összes szerkezeti információt közös nevezőre kell hozni."

Az olyan nagymértékben nem-merev rendszerekben, mint amilyenek például a fémhalogenid-molekulák, az r_g/r_e különbség jóval nagyobb is lehet, mint a 4. táblázatban szereplő példákban.

4. táblázat

Kötéshosszak r_g és r_e reprezentációban Kuchitsu nyomán [33]

	r_g (Å)	r_e (Å)	$\Delta(r)$ (Å)
CH ₄ C-H	1.107(1)	1.0870(7)	0.020
BF ₃ B-F	1.3133(10)	1.3070(1)	0.006
Cl ₂ CO C=O	1.184(3)	1.1766(22)	0.007
Cl ₂ CO C-Cl	1.744(1)	1.7365(12)	0.008

Alkáliföldfémek, a cink és átmenetifémek dihalogenidjeinek molekulaszervezetét részletesen tanulmányozták elektrondiffrakcióval [35-38]. Ezeknek a vizsgálatoknak egy részében alkalmazták az elektrondiffrakciós és rezgési spektroszkópiai adatok együttes analízisét (l. pl. [39]). Az alkalmazott modellpotenciáltól és ezen belül az anharmonicitás figyelembevételétől függően még az " r_e " reprezentációban ugyanarra a molekulára megadott eredmények között is jelentős eltérések voltak [34]. Ezt a 5. táblázat adatai illusztrálják.

5. táblázat

Lineáris MX₂ fémhalogenidek kötэшhossza (Å) különbözű reprezentációkban

MX ₂	ZnBr ₂ [38]	MnCl ₂ [38]	SrBr ₂ [36]
<i>T</i> (K)	600	1000	1400
<i>r_g</i>	2.204±0.005	2.202±0.004	2.783±0.006
<i>r_α</i>	2.185±0.008	2.162±0.008	2.649±0.024
<i>r_e^h</i>	2.181±0.005	2.153±0.005	-
<i>r_e^{ch}</i>	2.204±0.004	2.196±0.004	2.771±0.006
<i>r_e^a</i>	2.196±0.005	2.184±0.005	-
<i>r_e^M</i>	2.196±0.006	2.186±0.005	2.738±0.013

A kísérleti adatokból modellpotenciálok alkalmazásával nyert különbözű "*r_e*" távolságok jelentése a következű:

r_e^h harmonikus közelítés rektilineáris koordinátákkal [39],

r_e^{ch} harmonikus közelítés körvilineáris koordinátákkal [40],

r_e^a anharmonikus közelítés [41],

r_e^M Morse-típusú anharmonikus nyújtási korrekció [42].

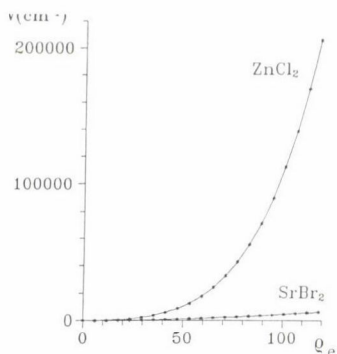
Az 5. táblázatban felsorolt molekulák egyensúlyi szerkezete lineáris, kivéve az SrBr₂ molekulát, amelyre helyesebb a kvázilineáris megjelölést használni [36, 43, 44]. A 6. táblázat az 5. táblázathoz hasonló adatokat tartalmaz két erősen hajlított egyensúlyi szerkezetű szilícium-dihalogenid molekulára [45, 46].

6. táblázat

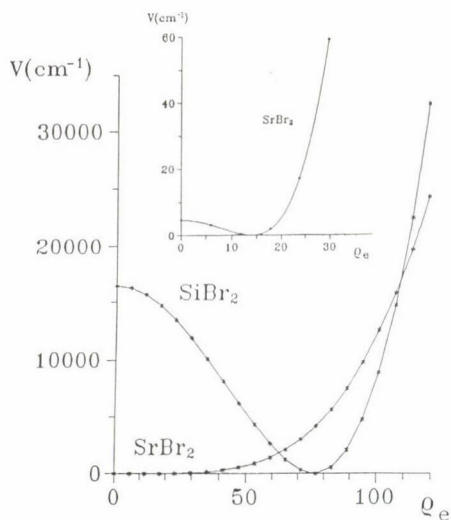
Hajlított SiCl₂ és SiBr₂ kötэшhossza (Å) különbözű reprezentációkban [46]

SiX ₂	SiCl ₂	SiBr ₂
<i>T</i> (K)	1470	1470
<i>r_g</i>	2.089±0.004	2.249±0.005
<i>r_α</i>	2.084±0.004	2.244±0.005
<i>r_e^h</i>	2.080±0.004	2.239±0.005
<i>r_e^{ch}</i>	2.081±0.004	2.239±0.004
<i>r_e^a</i>	2.076±0.004	2.227±0.006

A mozgást mindig figyelembe kell venni a molekulageometria egyértelmű meghatározásához. Ezt néhány szimmetrikus háromatomos molekula szerkezetével illusztrálom, mégpedig egy lineáris, egy kvázilineáris és egy hajlított molekula szerkezetével. Az elektrondiffrakciós kísérletből közvetlenül mindhárom esetben hajlított átlagos szerkezetet kapunk. A különbség a hajlító mozgásra vonatkozó potenciális energiafüggvényekben (9. ábra) jelentkezik [47]. A 9(a). ábra a ZnCl_2 és SrBr_2 hajlítási potenciális energiafüggvényét mutatja be; a lineáris szerkezetnek $\rho_e = 0^\circ$ felel meg. Mind a két molekula esetében a potenciális energia minimuma a lineáris szerkezethez tartozik, de míg a ZnCl_2 meredeken emelkedő görbéje a lineáris konfiguráció környezetében egyértelműen lineáris egyensúlyi szerkezetre utal, a SrBr_2 potenciális energiafüggvénye feltűnően lapos. A 9(b). ábrán a SiBr_2 és ismét a SrBr_2 hajlítási potenciális energiafüggvénye látható. A SiBr_2 magas gátja a lineáris konfigurációban azt jelenti, hogy ez a molekula hajlított egyensúlyi konfigurációjú. A SrBr_2 hajlítási potenciális energiafüggvényét az egyensúlyi konfiguráció közvetlen környezetében nagyobb felbontásban vizsgálva láthatjuk, hogy egy kis gát itt is jelentkezik a lineáris szerkezetben. Ez a gát azonban olyan kicsi, hogy alatta marad a rezgési alapállapot energiaszintjének: az ilyen szerkezetet nevezzük kvázilineárisnak.



9(a). ábra Hajlítási potenciálfüggvények összehasonlítása: a lineáris ZnCl_2 molekula és a SrBr_2 molekula lineáris modellje



9(b). ábra Hajlítási potenciálfüggvények összehasonlítása: a hajlított SiBr_2 molekula és a SrBr_2 molekula hajlított modellje

5. Kémiai molekulaalak

Bár az egyensúlyi szerkezet a molekulageometria legegységesebb reprezentációja, nem minden esetben a legcélszerűbb ezt a reprezentációt alkalmazni. Valóságos molekulák igazi reakciókban nagyon kevés időt töltenek az egyensúlyi szerkezettel vagy attól csak kevésbé eltérő szerkezettel jellemzett állapotban. Különösen érvényes ez a nagy-amplitúdójú mozgást végző molekulákra. R. D. Levine [48] a dinamikus sztereokémia feladatául jelölte meg a molekulák *kémiai alakjának* leírását. Levine fizikai és kémiai molekulaalakot különböztet meg. A kísérleti és számítási molekulaszervezet-meghatározások részleteinek értelmezésében és az eltérések megértésében a kétféle molekulaalak jelentésének különbözőségét kell figyelembe venni. A kémiai molekulaalak jellemzi azt, hogy a reakciókészség hogyan függ a reagáló partnermolekulák irányítottságától és távolságától. A fizikai molekulaalak pedig inkább a merev térkitöltő modellnek felel meg.

A Levin-féle kémiai molekulaalak összhangban van azzal, ahogy Legon [49] a molekulafelismerés jelenségét jellemzi. Legon szerint a molekulafelismerés egy molekula adott részének a kölcsönhatását jelenti egy másik molekula bizonyos részével. A két rész kölcsönös irányítottságának és egymástól való távolságának meghatározó szerepe van a kölcsönhatásban.

Legon [49] hangsúlyozza, hogy a molekulafelismerés megértéséhez ismernünk kell az intermolekuláris kölcsönhatások természetét és azt is, hogy a kölcsönhatási energia hogyan változik a résztvevő molekulák kölcsönös irányítottságával és távolságával. Különösen nagymolekulák esetében a kölcsönhatás létrejöttéhez szükség lehet kisebb-nagyobb *intramolekuláris* geometriai változásokra. Ilyen esetben alapvető kérdés ezeknek a változásoknak az energia-ára. A molekulafelismerés tanulmányozásában, ahol is két molekula kölcsönhatásáról van szó, alapvető feladat az intramolekuláris szerkezeti változások felderítése és megértése.

6. Intramolekuláris kölcsönhatások

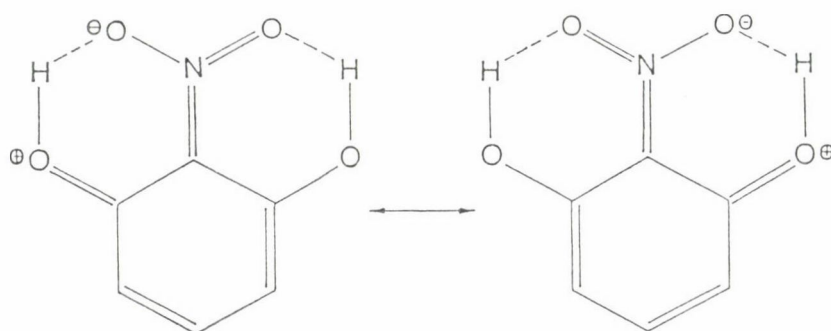
A geometriai változásokon keresztül az intramolekuláris kölcsönhatások legkülönbözőbb eseteit lehet tanulmányozni. Így például sokat megtudhatunk a szerkezet és kötés összefüggéseiről a ligandcsere szerkezeti következményeinek vegyületek sorozataiban történő meghatározásával. Erre itt csupán egyetlen példával utalok, amely az adamantánmolekula C–C kötéshosszának változása a fluórhelyettesítés következményeként. Az adamantánt, $C_{10}H_{16}$ [50] és perfluor-adamantánt, $C_{10}F_{16}$ [51], magas szimmetriája, T_d , miatt csak egyféle C–C kötés jellemzi és ezt elektrondiffrakcióval nagyon pontosan meg lehet határozni (10. ábra). A kismértékű, de egyértelműen meghatározott kötéshossz növekedés a fluorligandum elektronszívó hatásával magyarázható.



	$r_k(\text{C}-\text{C})$
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	$1.542 \pm 0.002 \text{ \AA}$
$\text{C}_{10}\text{F}_{16}$	$1.560 \pm 0.003 \text{ \AA}$

10. ábra. Adamantán [50] és perfluor-adamantán [51] modellje és C–C kötőhossza

Az előbbi példában kötésen (C–F) keresztül nyilvánult meg olyan kölcsönhatás, amelynek érzékelhető geometriai következményei voltak. Ezeknek a kölcsönhatásoknak az erőssége széles skálán változhat. Azok a kölcsönhatások, amelyek nem kötések keresztül valósulnak meg, általában viszonylag gyengék. Igen gyenge, téren keresztül ható intramolekuláris kölcsönhatást tételezhetünk fel, éppen a geometriai következmények jelentkezése alapján, az N,N-dimetil-formamid-molekulában [52] (11. ábra). Érzékelhető



11. ábra. Az N,N-dimetil-formamid-molekula geometriája [52]

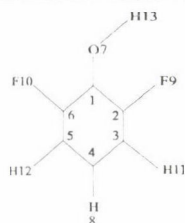
különbséget találtunk a kétféle (O)C–N–C kötésszög között. A C=O kötéshez képest *syn* kötésszög valamivel kisebb, mint a másik kötésszög. A C=O...H–C nemkötő távolság $2.40 \pm 0.03 \text{ \AA}$, ami bizonyos mértékű vonzó kölcsönhatásra utal, bár ahhoz ez a távolság túl nagy, hogy hidrogénkötésnek tekintsük. Ugyanakkor magával a formamidmolekulával [53]

való összehasonlítás alátámasztja valamelyes O...H kölcsönhatás jelenlétét a dimetilszármazék molekulájában. A formamidmolekulában O...H kölcsönhatásról nem lehet szó és a C=O kötés valamivel rövidebb, 1.212(2) Å, az N-C=O kötésszög pedig nagyobb, 125.0(4)°, mint az N,N-dimetil-formamidban. Még rövidebb O...H távolság utal O...H nemkötő kölcsönhatásra az N,N-dimetil-acetamidban (2.21 Å) [54] és az N-metil-acetamidban (2.33 Å) [55] nagy bázissal végzett ab initio számítások szerint (az itt megadott O...H távolságokat a közölt geometriákból számítottuk ki).

Az **Eltérések** című egyik előző fejezetben hangsúlyoztuk annak fontosságát, hogy igényes összehasonlításokban a geometriai paramétereket hozzuk fizikai tartalmuk szerint közös nevezőre az összehasonlítás előtt [34]. Vannak azonban olyan esetek, amikor a szerkezeti adatokat további korrekciós eljárások nélkül közvetlenül is összehasonlíthatjuk. Ilyen eset például az, amikor változásokat keresünk egyes szerkezeti jellegzetességek alakulásában, vagy a kérdés az, hogy megjelennek-e bizonyos törvényszerűségek viszonylag nagyszámú szerkezet adataiban. Különösen szerencsések azok az esetek, amikor az adatokat mind ugyanazzal a módszerrel határozzuk meg, ugyanabban a laboratóriumban. Így például a 7. táblázat a 2-fluor-fenol [56], 2,6-difluor-fenol [56] és a tetrafluor-hidrokinon [57] geometriai paramétereit tartalmazza laboratóriumunkban végzett elektrondiffrakciós vizsgálat nyomán.

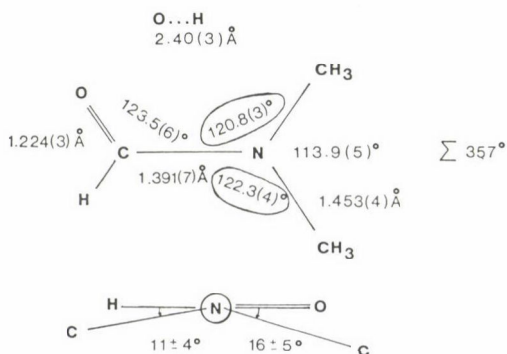
7. táblázat

	2-Fluor-fenol [56]	2,6-Difluor-fenol [56]	Tetrafluor-hidrokinon [55]
H ₁₃ ...F ₉ , Å	2.125±0.055	2.054±0.079	2.015±0.069
O ₇ ...F ₉ , Å	2.735±0.022	2.715±0.067	2.657±0.054
∠C-O-H, (°)	101.9±3.9	96.7±4.2	98.2±2.4
r(C ₂ -F ₉), Å	1.353±0.012	1.358±0.056	1.350±0.012
r(C ₆ -F ₁₀), Å	—	1.346±0.048	1.343±0.013
∠C ₃ -C ₂ -F ₉ , (°)	120.3±4.8	120.1±2.3	122.1±1.7
∠C ₅ -C ₆ -F ₁₀ , (°)	—	118.5±3.8	119.6±0.9
HO-dőlés (°)	-0.7±4.0	[0]	2.1±1.2
r(C ₁ -O ₇), Å	1.378±0.010	1.362±0.036	1.353±0.009
∠O ₇ -H ₁₃ ...F ₉ (°)	120.8±4.5	127.1±5.1	123.8±2.9
∠C ₂ -F ₉ ...H ₁₃ (°)	79.0±1.7	77.7±3.3	80.2±1.6



Ezekben a molekulákban több geometriai jellegzetesség is az intramolekuláris hidrogénkötés következményének tekinthető. Megfigyelhető olyan tendencia is, amely szerint a hidrogénkötés erőssége a 2-fluor-fenoltől a tetrafluor-hidrokinon felé haladva nő. Ugyanakkor gyakorlatilag nem figyeltünk meg semmi olyan geometriai jelzést a 2,6-difluor-anilinban és a 2-fluor-anilinban [58], ami hidrogén-kötés kialakulására utalt volna ezekben a molekulákban.

Erős intramolekuláris hidrogénkötést jelez a 2-nitro-rezorcín [59, 60] és a 2-nitro-fenol [61] geometriája. Jelentős kötéshossz változásokat figyeltünk meg ezekben a molekulákban a fenolmolekulához [62] és a nitro-benzol-molekulához [63] képest. Ezek a változások jól értelmezhetők erős, rezonancia által segített hidrogénkötés kialakulásával. Több kristályos molekulaszervezetben is megfigyeltek ehhez hasonló jelenséget és maga az elnevezés is Gaston Gillitől és munkatársaitól származik [64]. A 12. ábra bemutatja a 2-nitro-rezorcín azon rezonanciaszerkezeteit, amelyekről feltételezhető, hogy jelentős



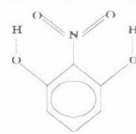
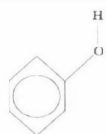
12. ábra. A 2-nitro-rezorcín rezonanciaszerkezetei

szerepük van a létrejövő molekulaszervezet kialakításában. Az eredmények egyértelműen azt mutatják, hogy a 2-nitro-rezorcín molekulában az N=O kötések hosszabbak, az N-C kötés pedig rövidebb, mint a nitro-benzolban, a C-O kötések ugyancsak rövidebbek, az O-H kötések pedig hosszabbak, mint a fenolban. Az elektrondiffrakciós kísérleti adatok analiziséből származó paramétereket a 8. táblázat tartalmazza, a 9. táblázatban pedig a változásokat szemléletesen tükröző paraméterkülönbségeket gyűjtöttük össze.

8. táblázat

Elektrondiffrakcióval meghatározott geometriák
 r_g kötőhosszak (Å) és kötésszögek (fok)

Paraméter	Fenol [62]	2-Nitro-rezorcín [59]	Nitro-benzol [63]
H—O	0.958(3)	1.038(15)	-
O—C	1.381(4)	1.354 (4)	-
(O)C—C(N)	1.399(3)	1.426(5)	1.400(3)
(O)C—CH	1.399(3)	1.393(4)	1.396(3)
H—O—C	106.4(17)	116(3)	-
O—C—C(N)	121.2(12)	122.8(7)	-
(N)C—C(O)—C	121.6(2)	120.4(5)	117.7(3)
OC—C(H)—CH	118.8(2)	118.3(5)	-
CO dőlés (fok)	+2(1)	+2.9(5)	-
O—N		1.239(3)	1.223(3)
N—C		1.449(7)	1.486(4)
O—N—C		119.3(3)	117.3(1)
N—C—C		120.5(4)	117.4(2)
C—C(N)—C		119.1(7)	123.4(3)
		120.4(5)	117.7(3)



9. táblázat

Fenol/2-Nitro-rezorcín geometriai változások

Paraméter-változás	ED kísérlet	Számított MP2(FC)/6-31G*
O—C	- 0.027	- 0.024
(O)C—C(N)	+0.027	+0.028
(O)C—CH	-0.006	- 0.001
O—C—C(N)	+1.6	+1.9
C—C(O)—C	- 1.2	- 1.4
CO dőlés	+1	+1.2

Nitro-benzol/2-Nitro-rezorcín geometriai változások

Paraméter-változás	ED kísérlet	Számított MP2(FC)/6-31G*
C—C(N)	+0.026	+0.033
(O)C—CH	- 0.003	- 0.001
(N)C—C(O)—C	+2.7	+0.8
O—N	+0.016	+0.011
N—C	- 0.037	- 0.032
O—N—C	+2.0	+2.0
N—C—C	+3.1	+1.3
C—C(N)—C	- 4.3	- 2.6

Ebben a táblázatban nemcsak az elektrondiffrakciós eredményeket, hanem a mindhárom molekulára végzett ab initio molekulapálya-számítások eredményeit is feltüntettük. Az összehasonlításokra vonatkozó korábbi megjegyzéseinkkel összhangban, mivel nem azonos fizikai jelentésű paraméterekről van szó, nem magukat a paramétereket hasonlítjuk össze, hanem csupán különbségeiket. Ezeket a különbségeket úgy tekinthetjük, hogy azok gyakorlatilag függetlenek mindazoktól az operációs problémáktól, amelyek hatásait a paraméterek abszolút értéke természetesen tartalmazza.

Külön szeretném hangsúlyozni, hogy a kvantumkémiái számításoknak a 2-nitro-rezorcín [59] és a 2-nitro-fenol [61] vizsgálatában lényegesen eltérő szerep jutott. A 2-nitro-rezorcín magas szimmetriájú molekula (C_{2v}) és az elektrondiffrakciós módszer egyértelműen meghatározta a geometriáját. A kísérlet [59] és az utóbb elvégzett számítások [60] nyomán kapott elméleti szerkezetek összehasonlításának elsősorban a megfigyelt szerkezeti változások alátámasztása szempontjából volt jelentősége. Más a helyzet a 2-nitro-fenollal. Ennek az alacsonyabb szimmetriájú molekulának a geometriáját csupán elektrondiffrakcióval nem lehetett volna egyértelműen meghatározni. A szerkezetanalízisben az elektrondiffrakciót és a számításokat egymást kiegészítve alkalmaztuk, amennyiben a számításokból nyert bizonyos információt, mint feltételezést, beépítettük az elektrondiffrakciós szerkezetanalízisbe. Ezek a feltételezések, az előbbieken már részletesen tárgyalt okok miatt, sohasem maguk a paraméterek, hanem mindig csak paraméterkülönbségek voltak, így például a benzolgyűrű C–C kötéshosszai közötti különbségek. A két módszer összehangolt és ily módon megvalósított alkalmazása sikeres volt és megbízható eredményre vezetett [61]. A 2-nitro-fenolban a 2-nitro-rezorcínhoz hasonlóan erős és rezonancia által elősegített intramolekuláris hidrogénkötést találtunk.

7. Intermolekuláris kölcsönhatások

A legutóbbi időkig a krisztallográfusok széleskörűen feltételezték azt, hogy egy molekula szerkezete a gázfázisban (szabad molekula) és kristályos fázisban azonos. A szerkezetmeghatározás módszereinek fejlődésével azonban egyre komolyabban lehet és kell foglalkozni a gáz/kristály molekulaszerkezeti különbségekkel [65]. E különbségek meghatározásával a kristályban fellépő intermolekuláris kölcsönhatásokra vonatkozó egyértelmű információhoz jutunk. Itt is hangsúlyoznom kell azt, hogy, mint minden más szerkezeti összehasonlításban, a gáz-kristály adatok egybevetésénél is csak akkor tekinthetjük a különbségeket valódi szerkezeti hatások következményének, ha már megszabadítottuk az adatokat az operációs effektusoktól. Így például, az elektrondiffrakciós r_g kötéshosszak és a röntgendiffrakciós " r_α " kötéshosszak összehasonlításánál nagy körültekintésre van szükség. A röntgendiffrakciós mérésekből közvetlenül nem az r_α távolságnak megfelelő átlagos *maghelyzetek* közötti távolság adódik, hanem az

elektronsűrűség-eloszlás súlypontjai közötti távolság. Minél jobban eltér a résztvevő atomok elektronsűrűség-eloszlása a gömbszimmetrikustól, annál jobban eltér a röntgendiffrakciós adatokból közvetlenül nyert " r_α " távolság a valóságos, a maghelyzeteknek megfelelő r_α távolságtól. Ha azonban az adatokat korrigáljuk ezzel az ún. aszferikus effektussal (ezt az egyébként értékes kisszögű intenzitás-adatok elhagyásával tehetjük meg), akkor, más szükséges korrekciókat is elvégezve (hőmozgás), már r_α -ra vonatkozóan megbízhatónak tekinthetjük a röntgendiffrakciós eredményeket. A kötéstávolságokat tekintve az r_g/r_α összehasonlítás még nem adhat kielégítő eredményeket, de a kötésszőgek számára, amelyek lényegében távolságarányokat tükröznek, ezzel lényegében már biztosítottuk a feltételeket az igényes összehasonlításhoz.

A szerkezeti változások között a konformációs változások a viszonylag legkisebb, a kötéshosszváltozások pedig a viszonylag legnagyobb energiaigényűek. A kettő között vannak a kötésszőgváltozások. Figyelembe véve ezeket az energiaigényeket, a gáz/kristály összehasonlításban elsősorban konformációs változásokra és legkevésbé kötéshosszváltozásokra számíthatunk a kristályban fellépő intermolekuláris kölcsönhatások következtében. Becslések szerint [66] egy szénláncban a C–C kötés 0.1 Å-mal történő megnyújtásához 15 kJ/mol energia szükséges, a C–C–C kötésszőg 10°-kal történő deformálásához 5 kJ/mol, végül pedig a forgási szög 15°-os megváltozásához 1 kJ/mol. Ezek természetesen csupán hozzávetőleges értékek, de jól jellemzik az arányokat. Az előbbi energiamennyiségek összemérhetősége azt is jól érzékelteti, hogy a geometriai változások nem egymástól függetlenül jelentkeznek. Így például 1,2-dihalogén-étánmolekulák belső forgása során nemcsak a forgási szög, de a C–C–X kötésszőg is megváltozik [67]. A konformációs és kötésekonfigurációs változásokat a teljes szerkezet-relaxáció keretében helyes vizsgálni és ez a szemlélet bizonyos pontossági követelményeken túl elengedhetetlen. Ezt azért is fontos hangsúlyozni, mivel a legkorábban felismert gáz/kristály szerkezeti eltérések a konformációs viselkedésre vonatkoztak. Ma már tudjuk, hogy ezek sohasem jelentkeznek önmagukban. A kérdés csak az, hogy mekkora a többi változás és rendelkezésre állnak-e megfelelő eszközök a meghatározásukra.

Ma már van néhány jól dokumentált példa a gáz/kristály szerkezeti eltérésekre. Ezek elsősorban a kristályban kialakuló intermolekuláris hidrogénkötéseknek és más intermolekuláris kölcsönhatásoknak a következményei. Itt jegyzem meg, Kitaigorodskii [68] nyomán, hogy a gáz/kristály összehasonlítás mellett a kristálybeli intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozásának fontos eszköze még az ugyanabban a kristályban található de krisztallográfiaiilag független molekulák szerkezetének összehasonlítása és a különböző polimorf módosulatok kristályos molekulászerkezetének összehasonlítása. Kitaigorodskii előrelátására jellemző, hogy ezzel a problémával már akkor foglalkozott, amikor még általános volt az a nézet, hogy nincs molekulászerkezeti különbség a szabad és kristályos molekula között. Eredetileg maga Kitaigorodskii is ezt a nézetet vallotta, de volt

ereje ahhoz, hogy nézeteit az újabb eredmények hatására megváltoztassa. Az *Acta Chimica Hungarica - Models in Chemistry* a közelmúltban egy reprezentatív "*Molecular Crystal Chemistry*" című különszámmal [69] tisztelgett Kitaigorodskii emlékének.

Az elmúlt években benzolszármazékok kristályos és gázfázisú vizsgálatával megállapítottuk [70], hogy a szubsztituensnél levő gyűrűnbelüli szög (ipszo szög) a kristályos molekulában sok esetben valamivel kisebb, mint a gázfázisú, szabad molekulában (10. táblázat).

10. táblázat

Néhány benzolszármazék-molekula ipszo szöge
gázfázisban(szabad molekula) és kristályban^a



Ipszo szög (fok)

Vegyület	Szabad molekula	Kristályos molekula
Benzonitril	121.9(3)	121.1(2)
Tereftaloil-nitril	122.2(2)	121.3(2)
Nitro-benzol	123.4(2)	122.7(1)
p-Fenilén-diamin	119.8(2)	117.9(1)
Fenol	121.6(2)	120.2(2)
Hidrokinon	120.7(2)	119.7(3)
Floroglucin	122.4(2)	121.4(3)

^a Hivatkozásokat l. [70]

A kristályban az intermolekuláris kölcsönhatások kedveznek az alábbi rajzon jellemzett formák kialakulásának és ezért csökken az



ipszo szög a gázfázisúhoz képest. Ezeknek a formáknak a jelenléte erősíti a dipólus/dipólus kölcsönhatásokat és adott esetekben az intermolekuláris hidrogénhidakat, mivel növeli a szubsztituensek (NH₂, OH stb.) protonjának savasságát. Gyengébb intermolekuláris kölcsönhatások esetén nem sikerült gáz/kristály különbséget kimutatni (p-xylén, fluor-benzol, p-diklór-benzol, p-dibrom-benzol). A 10. táblázat szerkezeteitől jelentősen eltérő kristályszerkezetű a p-NC-C₆H₄-CN, amelyben az intermolekuláris kölcsönhatások töltésviteltként jelentkeznek inkább, mint dipólus/dipólus kölcsönhatásként. Ebben az esetben az ipszo szög a kristályos molekulában valamelyest nagyobb, mint a gázfázisú szabad molekulában.

A molekulaszerkezeti változások meghatározása és értelmezése nemcsak a kristálybeli intermolekuláris kölcsönhatások tanulmányozása szempontjából fontos. Nagyjelentőségű ismeretekhez juthatunk ezáltal a gyakran fiziológiailag is fontos nagymolekulák szerkezete és viselkedése közötti összefüggés megértésében is. A molekulalak, molekulafelismerés és a szerkezeti változások energia-ára egymással szorosan összefügg, amint erre már utaltunk. Természetesen még ma is sokkal részletesebben tudjuk tanulmányozni a viszonylag kisebb molekulákat, mint a nagy biológiai molekulákat. Amikor azonban a kémiai kutatásban szokásos megközelítés szerint a nagymolekulát kisebb egységekből építjük fel modellünkben, megint csak számolni kell az esetleges szerkezeti változásokkal és energiaigényükkel.

Ennek a résznek a befejezéseként megemlítem Hargittai Magdolna és Jancsó Gábor [71] munkáját, amelyben szerves, meglehetősen ionos vegyületek gázfázisú molekulaszerkezete és kristályos fázisuk szerkezete között állapítanak meg összefüggéseket. Egyes fémhalogenidek gőzében mind monomer, mind pedig dimer molekulák előfordulnak, míg más fémhalogenidek gőzében csak a monomer figyelhető meg. A dimerek akkor nem jelentkeznek, ha a dimer molekula a kristályos szerkezetben nem képzelhető el valamilyen körülhatárolható egységként. Ugyanakkor, ha a dimer molekulák valamilyen körülhatárolható egységként már a kristályos szerkezetben felismerhetők, a gőzben csak akkor jelentkeznek megfigyelhető mennyiségben, ha a dimer párolgáshője a monomer párolgáshőjénél csak kevesebb, mint 10 kcal/mol-lal nagyobb.

8. Kristálytervezés

A molekulakristály a molekulafelismerés példája *par excellence*. Benne a kémiai tényezők és a geometriai kényszer együttesen alakítja ki a molekulák végtelen, periódikus hálózatát. Az előbbieken már láttunk példát arra, hogy a molekulailleszkedés különbözősége a kristályszerkezetben milyen molekulaszerkezeti változásokat okozhat. A kristályszerkezet és ezen belül a molekulák egymáshoz való illeszkedésének meghatározása és értelmezése az intermolekuláris kölcsönhatások szempontjából előfeltétele azon cél megvalósításának, hogy előre elképzelt tulajdonságokkal bíró kristályokat tervezzünk [72]. A kristálytervezésben meghatározó szerepet játszik a gyenge kölcsönhatások helyes értelmezése a molekulaszerkezeti változásokban. Fontos tehát a pontosság növelése és a meghatározott geometriai információ fizikai tartalmának tisztázása ahhoz is, hogy az eredményekből a kristálytervezéshez szükséges ismeretekhez juthassunk. A kristálytervezésben, és általánosabban is, új anyagok tervezésében, a szerkezeti kémia eredményessége mellett szeretném felhívni a figyelmet az új anyagokkal szemben támasztott változó követelményekre is. A legutóbbi időben különösen előtérbe került természetbarát új anyagok tervezésének igénye [73].

A gyenge kölcsönhatások körében valószínűleg az intermolekuláris hidrogénkötés a legfontosabb és a legtöbbet tanulmányozott. Ezeknek a külön-külön gyenge kölcsönhatásoknak egymást erősítő összegző hatását illusztrálta szellemesen Jeffrey és Saenger [74] Gulliver példájával a törpék országában (13. ábra).



13. ábra. Jeffrey és Saenger illusztrációja az összegződő hatásokról: Ulrik Schramm rajza: J. Swift, Gulliver Reisen, Ueberreuter Verlag, Wien

A kristály- és molekulaszervezet-kutatás és a kristálytervezés minden sikere ellenére továbbra sem tudjuk csupán a szabad molekula szerkezete alapján, és még kevésbé csupán az adott vegyület összetétele alapján megjósolni a kristályszerkezetet. A *Nature* szerkesztője, Maddox [75] szerint "Kész botrány, hogy mindmáig képtelenek vagyunk megmondani még a legegyszerűbb kristály szerkezetét is csupán a kémiai összetétel alapján". Ugyanakkor nagy reményekre jogosítanak fel azok az eredmények, amelyeket az utóbbi időben a molekulaszerveződés törvényszerűségeinek feltárásában a szerkezeti kémiai adatbankok segítségével elérnek [76].

9. Szupramolekuláris szerkezetek

A molekulakristály nem az egyetlen példája a molekulaszerveződésnek. Az élő szervezetben is vannak különböző kiterjedtségű molekulaszerveződések [77]. Ezeknek a molekulaszerveződéseknek a megértésében fontosak a legegyszerűbb molekuláktól az egyre bonyolultabb rendszerekre vonatkozó szerkezeti ismeretek. Korábban elsősorban a szervetlen kémikust érdekelték a két és háromdimenziós kiterjedt hálózatok (l., pl., [78]), míg manapság ezek a szerves kémia egyik központi kérdésévé is váltak [79]. Itt megint csak a legkülönbözőbb jellegű és fokozatú gyenge kölcsönhatások játszanak döntő szerepet. Ahogyan Jean-Marie Lehn [80] mondotta, "A szupramolekuláris kémiában a molekulákat intermolekuláris kölcsönhatások kapcsolják össze szupermolekulákká, ahhoz hasonlóan, ahogyan az atomokat kovalens kötések kapcsolják össze molekulákká." Teljes analógia van tehát a kovalens kötésekkel összekapcsolt atomokból álló molekula és az intermolekuláris

kölcsönhatásokkal összekapcsolt szupermolekula között [81]. Az előbbiekkal összhangban, a molekulafelismerés Lehn [82] szerint a molekulaszervezeti információ (molekuláris) tárolása és (szupramolekuláris) érvényesülése. A szupramolekuláris kémia a szerkezeti kémia számára ma igazi frontvonalbeli kutatási terület. A molekulakristályt is tekinthetjük szupermolekulának és valójában a molekulakristály egyszerű szélső eset ebből a szempontból. A szabad molekula és a molekulakristály összehangolt és összehasonlító vizsgálata méltó feladat és megoldása ma már elérhető közelségbe került. A magasabb komplexitású szupermolekulák szerkezeti kémiája pedig egy még nagyobb kihívást jelent a ma és bizonyosan a holnap szerkezeti kémikusa számára is.

Irodalom

1. **Hargittai, I.:** *Per. Mineral.*, 61, 100 (1992).
2. **Kroto, H. W.:** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 111 (1992).
3. **Gasson, P. C.:** "Geometry of Spacial Forms", Ellis Horwood, Chichester, 1983. p.ix-x.
4. **Kepler, J.:** idézi: A. L. Mackay, "A Dictionary of Scientific Quotations", Adam Hilger, Bristol, 1991. p. 139.
5. **Bethune, D. S., Meijer G., Tang, W. C., Rosen, H. J., Golden, W. G., Seki, H., Brown, C. A., de Vries, M. S.:** *Chem. Phys. Lett.*, 179, 181 (1991).
6. **Johnson, R. D., Meijer, G., Bethune, D. S.:** *J. Am. Chem. Soc.*, 112, 8983 (1990).
7. **Hedberg, K., Hedberg, L., Bethune, D. S., Brown, C. A., Dorn, H. C., Johnson, R. D., de Vries, M.:** *Science*, 254, 410 (1991).
8. **David, W. I. F., Ibberson, R. M., Matthewman, J. C., Prassides, K., Dennis, T. J. S., Hare, J. P., Kroto, H. W., Taylor, R., Walton, D. R. M.,** *Nature*, 353, 147 (1991).
9. **Bürgi, H.-B., Blanc, E., Schwarzenbach, D., Liu, S., Lu, Y.-J., Kappes, M. M., Ibers, J. A.:** *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 31, 640 (1992).
10. **Hasser, M., Almlöf, J., Scuseria, G. E.:** "University of Minnesota Supercomputer Institute Research Report" UMSI91/142, May 1991.
11. **Franks, F.:** "Polywater", The MIT Press, Cambridge, MA, 1981.
12. **Hoffmann, R.:** In L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov and N. I. Sadova, "Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules", MIR, Moscow, 1983.
13. **Harmony, M. D.:** *Acc. Chem. Res.*, 25, 321 (1990).
14. **Coulson, C. A.:** "The Shape and Structure of Molecules", Oxford University Press, 1973.
15. **Kepler, J.:** "Strena, seu De Nive Sexangula", 1611. Angol fordítása: "The Six-cornered Snowflake", Clarendon Press, Oxford, 1966.

16. **Democritos [of Abdera]:** idézi A. L. Mackay, "A Dictionary of Scientific Quotations", Adam Hilger, Bristol, 1991. p. 71.
17. **Dalton, J.:** Manchester Memoirs, 6 (1805).
18. **Fuller, R. B.:** "Synergetics: Explorations in the Geometry of Thinking", Macmillan Publ. Co., New York, 1975.
19. **Gay-Lussac, J. L.:** Memoires de la Societe d'Aroueil, 2, 207 (1888).
20. **Ramsay, O. B.:** "Stereochemistry", Heyden, London, 1981.
21. **Paternò, E.:** Giornale di Scienze Naturali ed Economiche, Vol. VI, 115 (1869).
22. **Natta, G.; Farina, M.:** "Stereochemistry", Longman, London, 1972.
23. **Hassel, O.:** Tidsskr. Kjem. Bergv. Metall. 3, 32 (1943). Angol fordítás: 30, 25 (1970).
24. **Lewis, G. N.:** J. Am. Chem. Soc., 38, 762 (1916).
25. **Gillespie, R. J., Hargittai, I.:** "The VSEPR Model of Molecular Geometry", Allyn & Bacon, Boston, 1991.
26. **Murray-Rust, P.:** in "Computer Modelling of Biomolecular Processes", J. Goodfellow and D. S. Moss, eds. Ellis Horwood, New York, 1992, p. 19.
27. **Pauling, L.:** "The Nature of the Chemical Bond", Cornell University Press, First Edition, 1939.
28. **Allen, F. H.:** [30]-ban (355. old.)
29. "Structure Data of Free Polyatomic Molecules". Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series Volumes II/7, II/15, and II/21. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1976, 1987, and 1992.
30. "Accurate Molecular Structures: Their Determination and Importance", Domenicano, A.; Hargittai, I., eds., Oxford University Press, 1992.
31. **Grimmer, A.-R.:** in "Nuclear Magnetic Shieldings and Molecular Structure", J. A. Tossell, ed., Kluwer, Dordrecht, 1993, pp. 191-201.
32. **Bartell, L. S.:** J. Chem. Phys., 23, 1219 (1955).
33. **Kuchitsu, K.:** [30]-ban (14. old.).
34. **Hargittai, M., Hargittai, I.:** Int. J. Quant. Chem., 44, 1057 (1992).
35. **Vajda, E., Hargittai, M., Hargittai, I., Tremmel, J., Brunvoll, J.:** Inorg. Chem., 26, 1171 (1987).
36. **Hargittai, M., Kolonits, M., Knausz, D., Hargittai, I.:** J. Chem. Phys., 96, 8980 (1992).
37. **Hargittai, M., Tremmel, J., Hargittai, I.:** Inorg. Chem., 25, 3163 (1986)
38. **Hargittai, M., Subbotina, N. Yu., Kolonits M., Gershikov, A. G.:** J. Chem. Phys., 94, 7278 (1991).

39. **Spiridonov, V. P., Gershikov, A. G., Zasorin, E. Z., Butayev, B. S.:** in "Diffraction Studies on Non-Crystalline Substances", I. Hargittai and W. J. Orville-Thomas, eds., Elsevier, Amsterdam, 1981.
40. **Gershikov, A. G.:** Zh. Strukt. Khim., 25[4], 30 (1984).
41. **Gershikov, A. G.:** Khim. Fiz., 1, 587 (1992).
42. **Bartell, L. S.:** J. Chem. Phys., 70, 4581 (1979).
43. **Seijo, L., Barandiaran, Z., Huzinaga, S.:** J. Chem. Phys., 94, 3762 (1991).
44. **Kaupp, M., Schleyer, P. v. R., Stoll, H., Preuss, H.:** J. Am. Chem. Soc., 113, 6012 (1991).
45. **Hargittai, I., Schultz, G., Tremmel, J., Kagramanov, N. D., Maltsev, A. K., Nefedov, O. M.:** J. Am. Chem. Soc., 105, 2895 (1983).
46. **Gershikov, A. G., Subbotina, N. Yu., Hargittai, M.:** J. Mol. Spectrosc., 143, 293 (1990).
47. **Hargittai, M., Hargittai, I.:** In: Structures and Conformations of Non-rigid Molecules. J. Laane, M. Dakkouri, B. van der Veken, H. Oberhammer, eds., NATO ASI Series C.: Mathematical and Physical Sciences, Vol. 410, pp. 465-489, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, Boston, London, 1993.
48. **Levine, R. D.:** J. Phys. Chem., 94, 8872 (1990).
49. **Legon, A. C.:** in "Molecular Recognition: Chemical and Biological Problems", S. M. Roberts, ed., Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992, p. 1.
50. **Hargittai, I., Hedberg, K.:** J. C. S. Chem. Commun., 1499 (1971).
51. **Hargittai, I., Brunvoll, J., Sonoda, T.:** beküldés előtt.
52. **Schultz, G., Hargittai, I.:** J. Phys. Chem., 97, 4966 (1993).
53. **Kitano, M., Kuchitsu, K.:** Bull. Chem. Soc. Japan, 47, 67 (1974).
54. **Duffy, E. M., Severance, D. L., Jorgensen, W. L.:** J. Am. Chem. Soc., 114, 7535 (1992).
55. **Guo, H., Karplus, M.:** J. Phys. Chem., 96, 7273 (1992).
56. **Vajda, E., Hargittai, I.:** J. Phys. Chem., 97, 70 (1993).
57. **Vajda, E., Hargittai, I.:** J. Phys. Chem., 96, 5843 (1992).
58. **Csákvári, E., Hargittai, I.:** J. Phys. Chem., 96, 5837 (1992).
59. **Borisenko, K. B., Hargittai, I.:** J. Phys. Chem., 97, 4080 (1993).
60. **Bock, C. W., Hargittai, I.:** J. Comput. Chem., beküldve.
61. **Borisenko, K. B., Bock, C. W., Hargittai, I.:** J. Phys. Chem., megjelenés alatt.
62. **Portalone, G., Schultz, G., Domenicano, A., Hargittai, I.:** Chem. Phys. Lett., 197, 482 (1992).
63. **Domenicano, A., Schultz, G., Hargittai, I., Colapietro, M., Portalone, G., George, P., Bock, C. W.:** Struct. Chem., 1, 107 (1990).

64. Lásd, pl., **Bertolasi, V., Gilli, P., Ferretti, V., Gilli, G.:** J. Am. Chem. Soc., 113, 4917 (1991).
65. **Hargittai, M., Hargittai, I.:** Phys. Chem. Minerals, 14, 413 (1987).
66. **Bernstein, J.:** [30]-ban (469. old.)
67. **Scharfenberg, P., Hargittai, I.:** J. Mol. Struct., 112, 65 (1984).
68. **Kitaigorodskii, A. I.:** In "Advances in Structure Research by Diffraction Methods", R. Brill and R. Mason, eds., Vol. 3. Pergamon Press, Oxford, 1970, p. 173.
69. **Hargittai, I., Kálmán, A.:** guest eds., "A. I. Kitaigorodskii Memorial Issue on Molecular Crystal Chemistry", Acta Chim. Hung. - Models in Chemistry, Vol. 130, Nos. 2 and 3, 1993.
70. **Domenicano, A., Hargittai, I.:** Acta Chim. Hung. - Models in Chemistry, 130, 347 (1993).
71. **Hargittai, M.; Jancsó, G.:** Z. Naturforsch., 48A, 1000 (1993).
72. **Desiraju, G. N.:** "Crystal Engineering: The Design of Organic Solids", Elsevier, Amsterdam, 1989.
73. 2nd Conference on Current Trends in Computational Chemistry, Vicksburg, MS, 1993.
74. **Jeffrey, G. A., Saenger, W.:** "Hydrogen Bonding in Biological Structures", Springer-Verlag, Berlin, 1991.
75. **Maddox, J.:** Nature, 335, 201 (1988).
76. XVI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Beijing, 1993.
77. **Mathias, J. P., Seto, C. T., Zerkowski, J. A., Whitesides, G. M.:** "Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II.", in S. M. Roberts, ed., Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992, p. 35.
78. **Wells, A. F.:** "Structural Inorganic Chemistry", Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984.
79. **Roberts, S. M.:** "Molecular Recognition: Chemical and Biochemical Problems II.", In S. M. Roberts, ed., Royal Soc. Chem., Cambridge, 1992 (Preface).
80. **Lehn, J.-M.:** Science, 227, 849 (1985).
81. **Lehn, J.-M.:** J. Inc. Phenom., 6, 351 (1988).
82. **Lehn, J.-M.:** Science, 260, 1762 (1993).

SZÉKFOGLALÓ

BIOLÓGIAI HATÁSÚ MAKROMOLEKULÁK ÉS KISMOLEKULÁJÚ MODELLJEIK FÉMION-KOORDINÁCIÓJA*

BURGER KÁLMÁN

a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja

(József Attila Tudományegyetem Szervetlen és Analitikai Kémiai Tanszéke, Szeged)

Bevezetés

Az élettani hatású molekulák — mint a fehérjék, szénhidrátok, nukleinsavak, alkaloidok stb. — mind hordoznak elektronpár-donor atomokat, pl. amino-, hisztidin-, kvanidino- vagy peptid-nitrogént, karboxilát-, karbonil- vagy hidroxid-oxigént, tioéter-, szulfhidril- vagy diszulfid-kenet stb. Így e vegyületek potenciális ligandumok, amelyek protonálódási-deprotonálódási egyensúlyokban és fémion-koordinációs folyamatokban egyaránt részt vesznek. Mivel a biológiai folyadékokban (sejtnedv, vér stb.) a biológiai hatású szerves vegyületek mellett mindig vannak fémionok is és ezen oldatok pH-ja jól definiált, e koordinációs kémiai folyamatok fellépése elkerülhetetlen /1, 2/.

A protonálódás és fémion-koordináció a biomolekulák töltésének megváltoztatásával hat azok solvatációjára, és ezzel befolyásolja transzport sebességüket oldatban, és így az élő szervezetben is.

A donorcsoportokon a protonálódás és fémion-megkötés egyaránt csökkenti az elektronsűrűséget. Ez a molekulán továbbterjedhet jelentős elektronszerkezeti változást okozva, ami a rendszer kémiai tulajdonságainak, reakcióinak, stabilitásának megváltozásához vezethet.

A biológiai rendszerek hidrogénhidas szerkezete és a fémionok szerkezet-alakító templát hatása miatt a protonálódás és/vagy fémion-koordináció vál-

*Akadémiai rendes tagi székfoglaló előadásomat egykori mesterem, Schulek Elemér akadémikus emlékének ajánlom, születésének 100. évfordulója alkalmából.

A székfoglaló előadás elhangzott: 1993. szeptember 21.

tozása a molekula konfigurációjának vagy konformációjának megváltozását okozhatja. A fehérjék szekunder és terciér szerkezetét például intramolekuláris hidrogénhidak hozzák létre, így ezek akár kis részben történő felhasadása szerkezetváltozást okozhat. Fémion-koordinációra vezethető vissza számos bonyolult szerkezeti egység létrejötte, pl. egyes metallopeptidekben, enzimekben az aktív kötőhelyet képező "zseb". Rendszerint fémion-koordináció hozza létre a biokatalizátorok entatikus állapotát /3/ is.

A molekulák élettani hatása számos kémiai és fizikai tényező függvénye. Ilyenek a hatóanyag transzportsebessége, az aktív forma kialakulásának, illetve bomlásának (metabolizmusának) sebessége, a receptor iránti affinitás stb. Ez utóbbi a molekula elektronszerkezetétől, konfigurációjától, konformációjától is függ. A fémion-koordináció mindezen folyamatokat befolyásolja, és így komplex módon hat a biológiai aktivitásra.

Az élettani folyamatok megértéséhez tehát a rendszerek koordinációs kémiájának ismeretére van szükség. Ez utóbbi felismerés egy új tudományterület — a biokoordinációs kémia — kialakulásához vezetett. Ez a szervetlen kémia és a koordinációs kémia elméleti és kísérleti fegyvertárát felhasználva vizsgálja az élettani hatású molekulák reakcióit fémionokkal, ill. a biológiai hatású fémkomplexeiket.

A fémion-koordináció szerepe az életfolyamatokban és a gyógyászatban

Számos élettani folyamatban nélkülözhetetlen bizonyos fémionok jelenléte. Több enzim működését fémionok iniciálják és szabályozzák /4, 5/. A biológiai rendszerekben lejátszódó folyamatok katalízisében is meghatározó szerepet játszanak a fémionok. Fémhiány-betegségek nagy száma bizonyítja a fémionok életfontosságát. E betegségek gyógyítása céljából a hiányzó fémet a biológiai membránokon keresztül kell bejuttatni a szervezetbe. Mivel a fémionok hidrofíil jellegűek, a biomembránok viszont hidrofóbok, a fémionok áthaladása a membránokon csak hidrofób komplexeik formájában mehet végbe. Hasonló a helyzet akkor is, ha az élő szervezetben felgyűlt, betegséget okozó fémet kell eltávolítani. Ennek kiürülése is csak fémkomplexe formájában várható. Ezzel magyarázható, hogy a vérszegénységet gyógyító, vashiányt pótló gyógyszerek a vasat komplexvegyületei formájában tartalmazzák, és a Wilson-kór gyógyítása céljából a szervezetben felgyűlt rézét penicilamin komplexe formájában távolítják el. Komplexképzőket használunk a fémek szervezetbe történő bevitele és eltávolítása során egyaránt /6—8/. Atomkatasztrófa esetén a radioaktív stroncium eltávolítására használható gyógy-

szer stroncium-szelektív ligandum, amely lehetővé teszi e fém kiürülését a szervezetből anélkül, hogy az életfontosságú kalciumionokat is eltávolítaná.

A fémion-koordináció hatását a gyógyszerészeti és gyógyászati gyakorlat is sok helyen hasznosítja. Kitűnt például, hogy bizonyos polipeptidek és fehérjék enzimatis bontását fémion-koordinációjuk akadályozza. Ennek eredménye a cinkkomplex formájában adagolt inzulin- és kortikotropin-készítmények elnyújtott (retard) gyógyszerhatása. Egyes rákellenes gyógyszerként használt bisz-indol alkaloidok (vinkrisztin, vinblasztin) hidrolitikus bomlásra érzékenyek. Ezért gyógyszerként porampullákban kerültek forgalomba, amelyekből az adagolás előtt, közvetlenül a betegágnál készült az injekciós oldat. Koordinációs kémiai vizsgálatokból kitűnt, hogy e molekulák cink- és kalciumkomplexei vizes oldatban több évig bomlás nélkül eltarthatók /9/, ami lehetővé tette stabil injekciós oldatban történő kiszerezésüket.

A fémion-koordináció a molekulák toxikusságára is hat. Néhány rákellenes antraciklinszármazék vas(III)-komplexe például kevésbé toxikus, mint az eredeti molekula, de farmakológiai aktivitása változatlan /10, 11/. Hasonló jelenséget észleltek néhány maláriaellenes gyógyszer fémkomplexeinél is /12, 13/.

A fémion-megkötés a farmakológiai aktivitást is befolyásolja. Egyes szalicilsav-származékok rézkomplexeinek lázcsökkentő hatása erősebb, mint az anyamolekuláé /14/. Teofilin és szalicilsav magnéziummal képezett vegyeskomplexének gyulladásgátló hatása nagyobb, mint az egyes komponenseké külön-külön /15/.

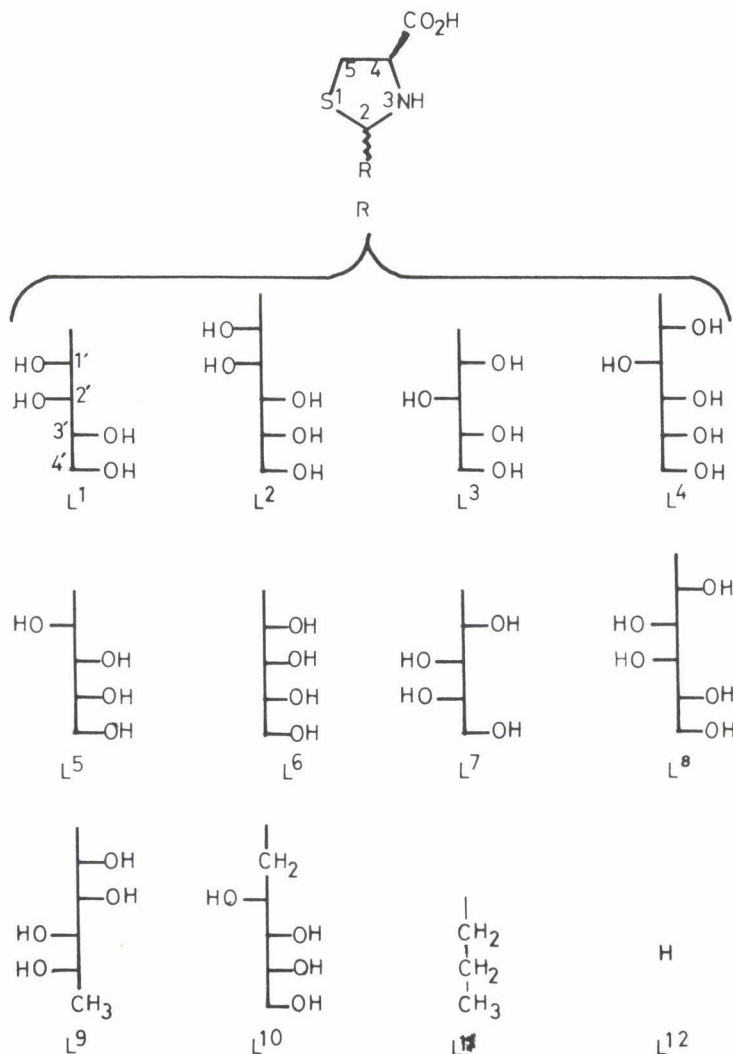
A gyógyszerként használt szerves molekulák az élő szervezeten belül is reagálhatnak az ott jelen lévő fémionokkal. E folyamatokat és hatásukat kevésbé ismerjük.

Ebből a néhány példából is kitűnik, hogy mind az élettani folyamatokban részt vevő, mind a gyógyászatban használatos szerves molekulák fémion-koordinációjának ismeretére szükség van. Alapvető fontosságú az e rendszerekben keletkező fémkomplexek összetételének, szerkezetének és koncentrációjának megismerése.

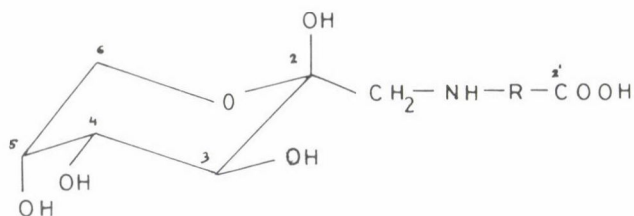
Ezeknek a feladatoknak a megoldását nehezíti, hogy a biomolekulák jó része több donatoratomot tartalmaz, amelyek között hasonló bázikusságúak, ill. fémion-affinitásúak lehetnek. Ennek a következményeképpen a rendszerben egymással átfedő, többlépcsős protonálódási, ill. komplexképződési folyamatokkal kell számolnunk, ami az egyensúlyi adatok egyértelmű értékelését nehezíti, bonyolultabb esetekben lehetetlenné is teheti /16/.

Kismolekulájú modellvegyületek fémion-koordinációja

A biológiai hatású makromolekulák koordinációs kémiai jellemzése ezért rendszerint azok kismolekulájú építőköveinek vagy/és fontosabb egységeit modellező kismolekuláknak az egyensúlyi és szerkezetvizsgálatán alapul. Ennek eredménye, hogy az aminosavak koordinációs kémiája minden részletében ismert /17/, de a sokkal gyengébb komplexképző egyszerű cukrok és származékaik fémion-koordinációjáról is viszonylag sokat tudunk /18/.



1. ábra. A tiazolidin-karbonsav szénhidrát származékainak konformációja

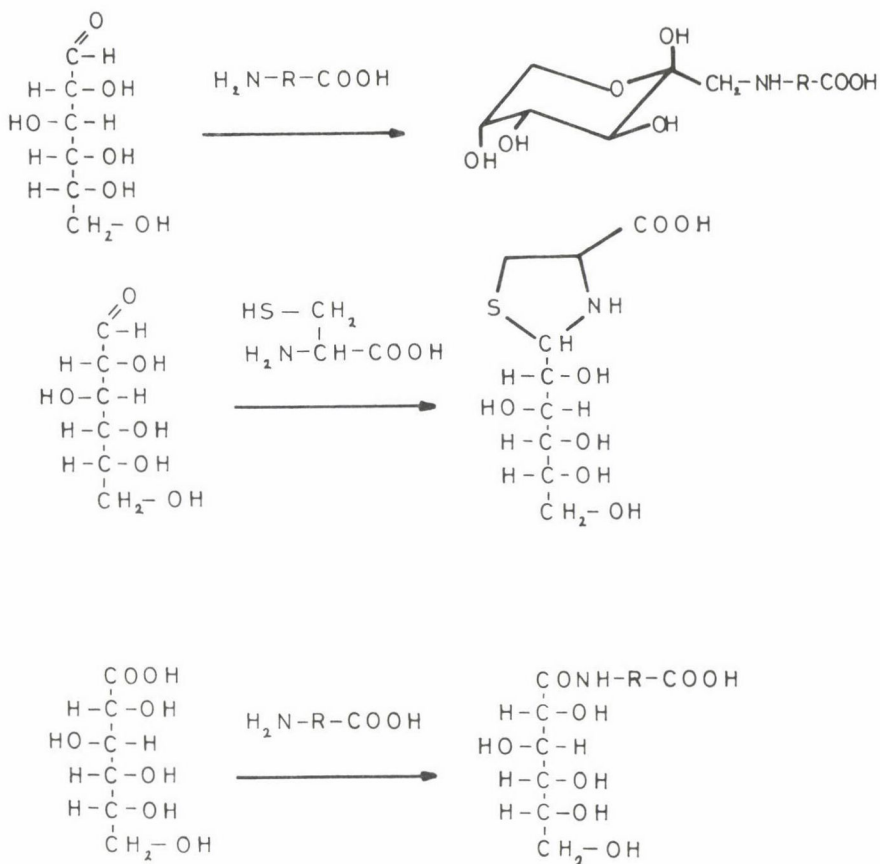


Ligand	R =
FRU-GLY	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H}_2- \\ \\ \text{H} \end{array}$
FRU- β -ALA	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H}_2-\text{C}-\text{H}_2- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
FRU-VAL	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H}- \\ \\ \text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{H} \end{array}$
FRU-LEU	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H}- \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
FRU-ILE	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H}- \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}-\text{C}-\text{H}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
FRU-PHE	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{C}-\text{H}- \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H}_2-\text{PHE} \\ \\ \text{H} \end{array}$

2. ábra. A vizsgált fruktóz-aminosav származékok

Nagyobb érdeklődésre tarthat számot ma a két-három molekulából felépített modellvegyületek vizsgálata. A glukoproteinek fehérje és szénhidrát részét összekötő egységet modellező cukor-aminosav származékok fémion-megkötésének vizsgálatától volt várható például annak megállapítása, hogy a két komponens együttes jelenléte hogyan befolyásolja egymás fémion-koordinációját. E célból adott aminosav különböző cukrokkal, illetve adott cukormolekula különböző aminosavakkal képzett adduktumainak (1. és 2. ábra) koordinációs kémiája képezte beható vizsgálatok tárgyát /19–23/.

E vegyületek háromféle képződési folyamatát a 3. ábra mutatja be. Látható, hogy a glükóz és az alifás aminosavak reakciójának termékei glükonil-aminosavak /22/, a cisztein és a cukrok kölcsönhatásának eredményeképpen tiazolidin-karbonsav származékok /19/ képződnek, míg a glukonsav és aminosavak reakciója Amadori átalakulási termékekhez vezet, amelyeket fruktóz-aminosavaknak neveznek /23/.



3. ábra. Aminosav cukorszármazékok képződési reakciói

Mindhárom vegyületcsoport protonálódási és komplexképződési egyensúlyi vizsgálata egyértelműen arra utalt, hogy e kölcsönhatásokban mind az aminosav, mind a cukorrész donorcsoportjai részt vesznek.

A tiazolidin-származékok protonálódási egyensúlyainak tanulmányozása során kitűnt, hogy -- amint az az 1. ábra és az 1. táblázat adatainak összevetéséből látható -- a vegyületcsoport protonálódását jelentősen befolyásolja a szénhidrát-rész harmadik szénatomján elhelyezkedő hidroxilcsoport sztereokémiai elhelyezkedése. E csoport protonja megfelelő térállása esetén a tiazolidin gyűrű nitrogénjével hidrogénhidat képez, így módon csökkentve a nitrogén protonálódási állandóját. Ezért e protonálódási állandó nagysága a vegyület cukorrészének konformációjától függ (1. táblázat). E specifikus kölcsönhatás mellett a vegyületcsoport minden tagjában jelentkezik a cukorrész negatív induktív hatása, amely az aminosav nitrogénjének protonálódási állandóját közvetlenül, a karboxilcsoportét ezen keresztül csökkenti.

1. táblázat

Tiazolidin-karbonsav származékok
protonálódási állandói

Ligandum	$\lg \beta_{011}$	$\lg \beta_{012}$
L ¹	$5,10 \pm 0,02$	$6,56 \pm 0,05$
L ²	$5,14 \pm 0,02$	$6,64 \pm 0,06$
L ³	$5,32 \pm 0,02$	$6,78 \pm 0,05$
L ⁴	$5,31 \pm 0,02$	$6,77 \pm 0,06$
L ⁵	$5,37 \pm 0,02$	$6,84 \pm 0,05$
L ⁶	$5,43 \pm 0,03$	$6,94 \pm 0,05$
L ⁷	$5,50 \pm 0,02$	$6,93 \pm 0,06$
L ⁸	$5,53 \pm 0,02$	$6,96 \pm 0,05$
L ⁹	$5,51 \pm 0,02$	$6,99 \pm 0,06$
L ¹⁰	$5,53 \pm 0,02$	$7,08 \pm 0,06$
L ¹¹	$6,25 \pm 0,02$	$7,84 \pm 0,05$

Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.:
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 3155

Sokkal kifejezettebb a cukorrész hatása az aminosavrész fémion-megkötésére. Bár az aminosavak sokkalta erősebb komplexképzők (elektronpár-donorok), mint a cukrok, a cukortartalmú adduktumok komplex stabilitási állandói mindazokban a rendszerekben, ahol a cukor egyes számú szénatomján elhelyezkedő hidroxilcsoport megfelelő térállású, nagyobbak bizonyultak, mint a megfelelő aminosav komplexeké. Jól látható ez a tiazolidin-karbonsavak esetében az 1. ábra és a 2. táblázat adatait összevetve (2. táblázat), de egyértelműen tükrözik ezt a folyamatot a fruktóz-aminosav adduktumok (Amadori termékek) fémkomplexei stabilitási állandóinak a megfelelő aminosav komplexekénél nagyobb értékei (3. táblázat) is. Utóbbi adatokban a ligandumok különböző protonálódási állandói által okozott különbséget figyelembe vettük.

Ezek az egyensúlyi adatok arra utalnak, hogy a megfelelő térállású alkoholos hidroxilcsoport oxigénje deprotonálatlan formában is képes a fémionhoz kötődni, és ezzel egy újabb kelátgyűrűt képezve (4. ábra) a komplex stabilitását megnövelni. Jól tükrözik ezt a jelenséget az 5. ábra megoszlási görbéi, amelyekből látható, hogy a biszkomplex (120) stabilitása a komplexképződés számára megfelelő térállású cukor-OH-jú L-arabinózt tartalmazó komplexben a legnagyobb, az ezzel ellentétes elhelyezkedésű OH-t tartalmazó

2. táblázat

Tiazolidin-karbonsav származékok cink(II)-komplex
képződésének lépcsőzetes egyensúlyi állandói

Ligandum	lg K_1	lg K_2	lg K_{-1}	lg K_{-2}
L ⁷	4,19	2,94	6,44	4,64
L ³	4,05	2,81	6,45	4,88
L ⁸	4,01	2,92	5,88	5,49
L ⁴	3,75	2,76	6,29	5,86
L ⁶	3,45	2,65	6,42	5,31
L ⁹	3,23	2,34	6,28	5,72
L ⁵	2,90	2,12	7,28	5,93
L ¹	2,90	2,00	7,41	5,75
L ³	2,69	2,29	6,83	5,70

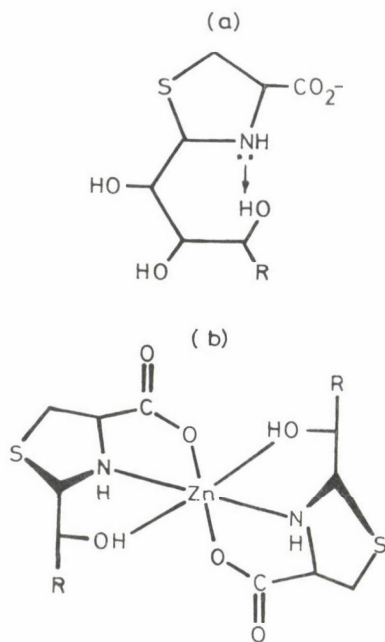
Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.: J. Chem Soc.
Dalton Trans, 1990, 3155

3. táblázat

Fruktóz-aminosav adduktumok és a megfelelő aminosavak
réz(II)- és nikkel(II)-komplexeinek a ligandumok
protonálódási állandóival korrigált stabilitási állandói

Ligandum	lg $K_{CuL} - lg K_{HL}$	lg $K_{NiL} - lg K_{HL}$
FRU- β -ALA	-2,43	-4,61
β -ALA	-3,06	-5,52
FRU-GLY	-0,72	-3,13
GLY	-1,42	-3,79
FRU-VAL	-0,88	-3,80
VAL	-1,31	-4,00
FRU-LEU	-0,49	-3,39
LEU	-1,46	-4,12
FRU-ILE	-0,67	-3,85
ILE	-1,22	-4,22
FRU-PHE	-0,27	-3,20
PHE	-1,25	-3,96

Gyurcsik, B., Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.:
Inorganica Chimica Acta, 214, 57 (1993)

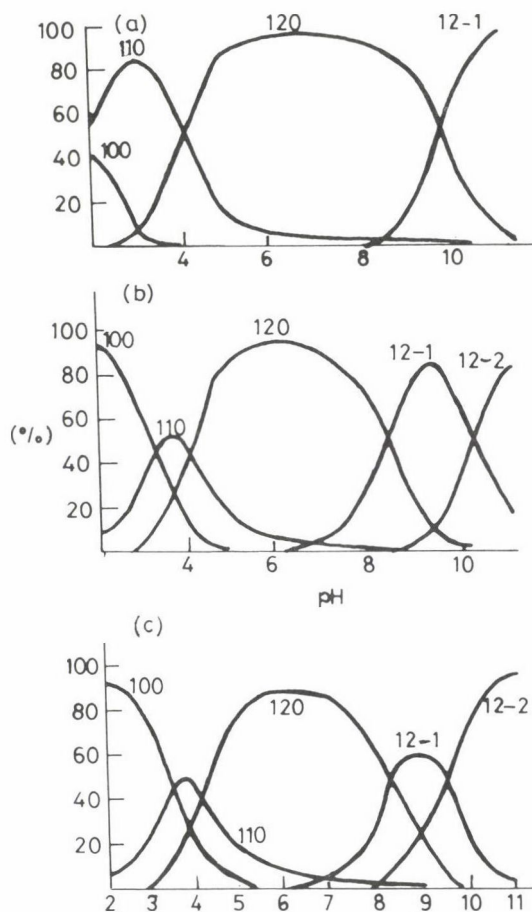


4. ábra. Tiazolidin-karbonsav származékok hidrogénhidas gyűrűs szerkezete (a) és cink(II)-komplexeinek koordinációs szférája (b)

D-arabinóz komplexben a legkisebb, míg a ramnóz komplexben a 2.C atomon lévő OH-csoport megfelelő térállású, koordinációját azonban a 3.C atomon lévő OH-csoport akadályozza. Ennek a feltételezésnek a jogossága CD-mérésekkel igazolható volt [23]. Az egyébként optikai aktivitással nem rendelkező aminosavat, pl. glicint tartalmazó fruktóz-aminosavak fémkomplexei a cukorrész koordinációjának hatására már olyan kémhatás mellett is optikai aktivitást mutatnak (6. ábra), amelyeknél a hidroxil-csoport deprotonálódása még nem következhet be.

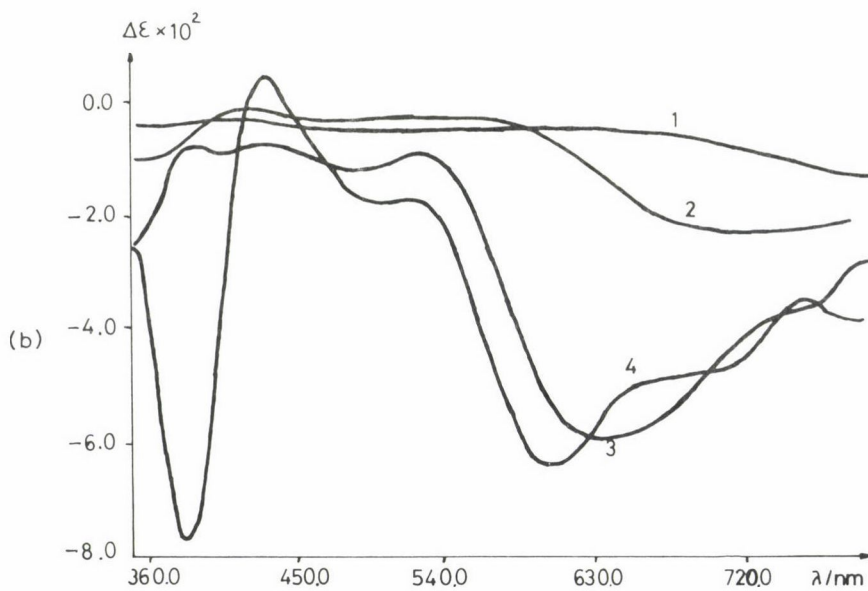
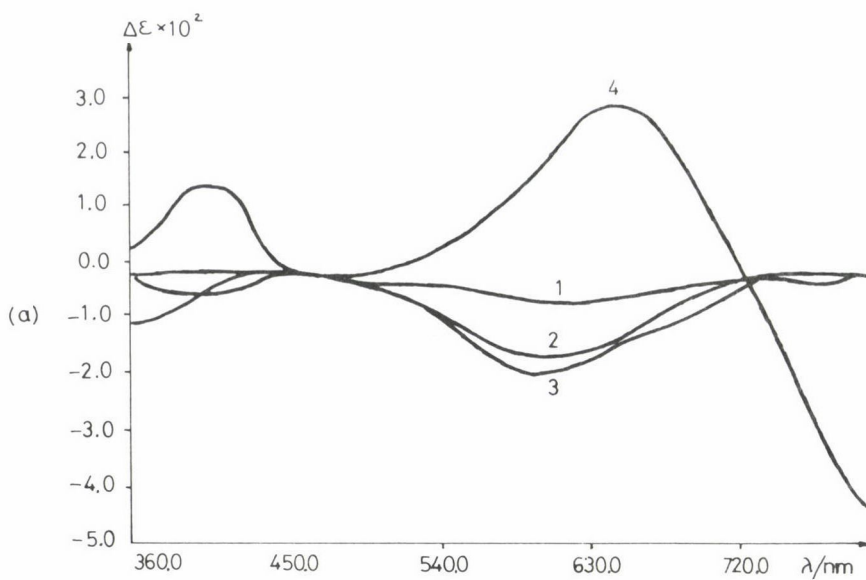
E vegyülettípus komplexképződésének pH-metriás egyensúlyi vizsgálata azt mutatta, hogy lépcsőzetes 1:1 és 1:2 fém:ligandum összetételű törzskomplexelek képződése mellett további deprotonálódással járó folyamatok is lejátszódnak a rendszerben (lásd 4. és 5. táblázatokat). Ez utóbbiak vagy a koordinálódó cukorrész hidroxilcsoportjái(nak) deprotonálódására, vagy hidroxó vegyes komplex(ek) képződésére vezethetők vissza. Az egyensúlyi vizsgálatok magukban e két folyamat megkülönböztetését nem teszik lehetővé. Ezért a rendszerek további szerkezetvizsgálatára volt szükség.

A komplexek CD spektrumának pH-függését vizsgálva (6., 7. ábra) kitűnik, hogy mindazokban a rendszerekben, amelyekben az aminosavrész nitrogén-



5. ábra. A nikkel(II) L-arabinóz- (a), ramnóz- (b) és D-arabinóz-tartalmú (c) tiazolidin származékokkal képezett komplexeinek megoszlása a pH függvényében

jétől a kelátképzés számára megfelelő távolságban elhelyezkedő alkoholos hidroxilcsoport térállása a fémionhoz való koordináció számára kedvező, a pH emelésével e koordinációt bizonyító konformációs diszszimmetria lép fel. Az ezt tükröző CD sáv negatív előjele a koordinálódó hidroxil-oxigént hordozó szénatom abszolút konfigurációjára is utal. Eszerint a jelenségért felelős szén S konfigurációjú, ami azt bizonyítja, hogy a fruktóz-aminosav származékokban (szemben a tiazolidin származékokkal) a cukor hármas szénatomjához kapcsolódó deprotonált OH-csoport vesz részt a koordinációs szférában. Ilyenformán az utóbbi rendszerekben a központi fémion az aminosav karboxilát oxigénje és szekunder amino-nitrogénje által képzett öttagú kelátgyűrű mellett a hidroxil oxigénnel egy hattagú kelátgyűrűt is képez.



6. ábra. Nikkel(II) fruktóz-aminosav rendszerek CD spektrumai különböző kémhatású oldatokban:

- a) FRU-GLY: 1 — pH = 4,2; 2 — pH = 5,6; 3 — pH = 6,9; 4 — pH = 9,7;
 b) FRU-VAL: 1 — pH = 3,9; 2 — pH = 5,3; 3 — pH = 7,1; 4 — pH = 9,5

4. táblázat

Fruktóz-aminosav adduktumok és a megfelelő aminosavak nikkel(II)-komplexeinek stabilitási állandói

Ligandum	$\lg \beta_{ML}$	$\lg \beta_{ML_2}$	$\lg \beta_{ML_2H_{-1}}$	$\lg \beta_{ML_2H_{-2}}$
FRU- β -ALA β -ALA	$4,13 \pm 0,03$ 4,58	$7,92 \pm 0,06$ 7,95	$-0,33 \pm 0,10$	$-10,02 \pm 0,06$
FRU-GLY GLY	$4,97 \pm 0,05$ 5,78	$8,97 \pm 0,07$ 10,58	$1,37 \pm 0,09$	$-8,25 \pm 0,12$
FRU-VAL VAL	$3,91 \pm 0,03$ 5,42	$6,91 \pm 0,03$ 9,72	$-0,58 \pm 0,08$	$-10,59 \pm 0,12$
FRU-LEU LEU	$4,44 \pm 0,03$ 5,45	$7,71 \pm 0,04$ 9,71	$0,44 \pm 0,07$	$-9,36 \pm 0,12$
FRU-ILE ILE	$4,04 \pm 0,02$ 5,40	$7,28 \pm 0,06$ 9,70	$-0,25 \pm 0,11$	$-10,30 \pm 0,13$
FRU-PHE PHE	$4,08 \pm 0,02$ 5,15	$7,38 \pm 0,05$ 9,59	$-0,21 \pm 0,09$	$-10,41 \pm 0,12$

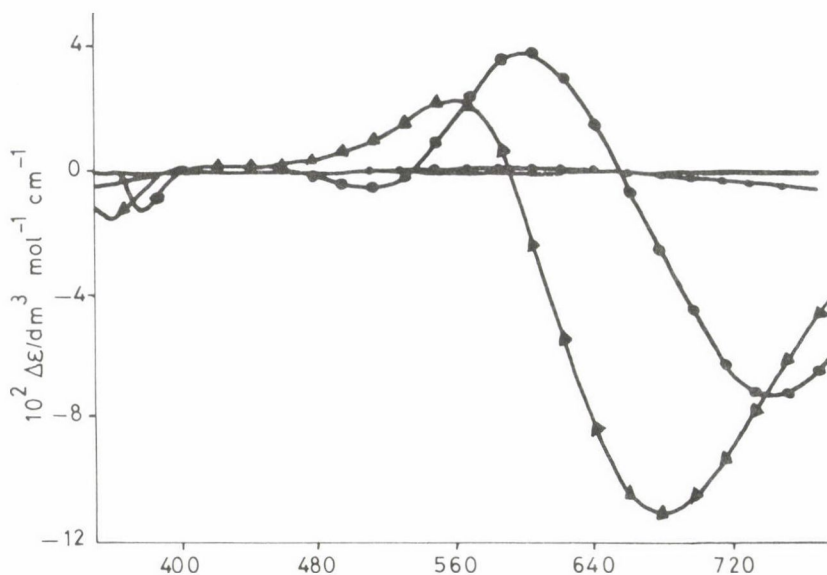
Gyurcsik, B., Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.: Inorganica Chimica Acta, 214, 57 (1993)

5. táblázat

Fruktóz-aminosav adduktumok és a megfelelő aminosavak réz(II)-komplexeinek stabilitási állandói

Ligandum	$\lg \beta_{ML}$	$\lg \beta_{ML_2}$	$\lg \beta_{MLH}$	$\lg \beta_{MLH_{-1}}$
FRU- β -ALA β -ALA	$6,31 \pm 0,05$ 7,04	— 12,54	$10,50 \pm 0,04$	$2,06 \pm 0,04$
FRU-GLY GLY	$7,38 \pm 0,02$ 8,15	$13,26 \pm 0,05$ 15,03	$9,89 \pm 0,15$	$1,90 \pm 0,05$
FRU-VAL VAL	$6,83 \pm 0,06$ 8,11	$11,54 \pm 0,09$ 14,90	$9,65 \pm 0,10$	$1,76 \pm 0,06$
FRU-LEU LEU	$7,34 \pm 0,03$ 8,2	$12,48 \pm 0,06$ 15,0	$10,14 \pm 0,12$	$2,11 \pm 0,04$
FRU-ILE ILE	$7,22 \pm 0,06$ 8,40	$12,35 \pm 0,09$ 15,40	$10,12 \pm 0,11$	$2,23 \pm 0,03$
FRU-PHE PHE	$7,01 \pm 0,05$ 7,86	$11,27 \pm 0,11$ 14,77	$9,46 \pm 0,15$	$2,22 \pm 0,05$

Gyurcsik, B., Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.: Inorganica Chimica Acta, 214, 57 (1993)

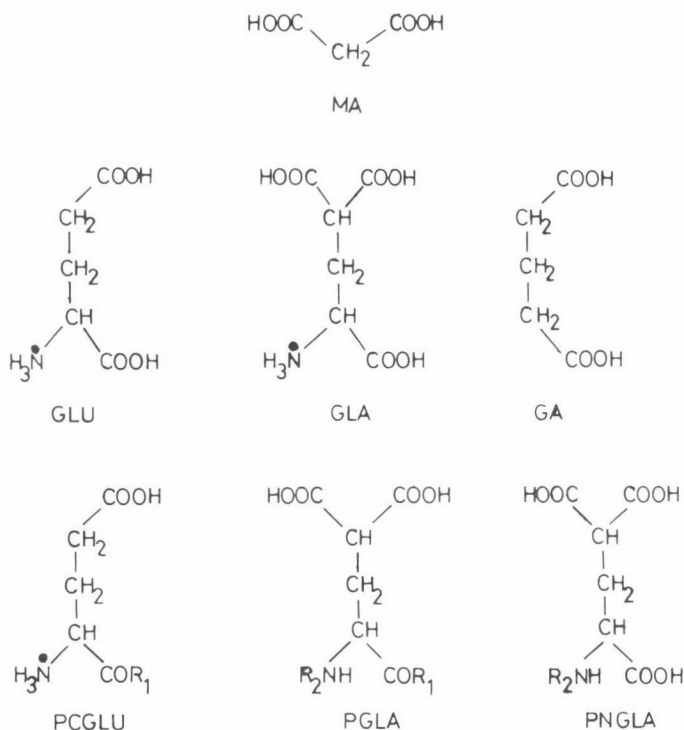


7. ábra. A réz(II) D-glukonil-glicin komplexének CD spektruma pH = 4,9, pH = 8,4 és pH = 10,5 kémhatású vizes oldataiban ($C_{Cu}: 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $C_L: 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$)

Az olyan cukormolekulát tartalmazó adduktumok esetén viszont, amelyeknél az aminosav nitrogénjéhez legközelebbi alkoholos hidroxil koordinálódik a fémhez, a koordinációs szférában analóg módon két újabb öttagú kelátgyűrű szerepel.

Azokban a rendszerekben, amelyekben az aminosav nitrogénjéhez közeli hidroxilcsoport térállása a koordináció számára nem kedvező, a pH emelése hidroxó vegyes komplex kialakulását okozza. Ez utóbbi folyamat a komplexben optikai aktivitást nem hoz létre. A pH emelése koordinált deprotonált alkoholos hidroxilcsoport részvételével képezett kelátgyűrűt tartalmazó fémkomplexben is létrehozhatja a hidroxó vegyes komplexet, hidroxidionnal kiszorítva a deprotonált alkoholos hidroxilcsoportot a koordinációs szférából. Ehhez azonban jelentősen nagyobb pH kell, mint az ilyen kelátgyűrűt nem tartalmazó rendszerben, amint az az 1. ábra és a 2. táblázat adatainak összevetéséből is látható.

A réz(II) központi atomú komplexek esetében a fém közvetlen környezetére ESR vizsgálatokból is következtethetünk. Ennek keretében elsősorban a réz–réz mágneses kölcsönhatással járó oligomerizációra nyerhetünk adatokat. Ennél fontosabbnak bizonyult azonban a lépcsőzetesen képződő különböző szerkezetű és összetételű monomer komplexek ESR spektroszkópiával történő jel-



8. ábra. A vizsgált gamma-karboxi-glutaminsav származékok szerkezeti képletei és rövidítések
 ($\text{R}_1 = \text{CH}_3\text{-CO-}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3\text{-NH-}$)

lemzése. A különböző fém:ligandum arányú és kémhatású rendszerekben a spektrumok, különböző összetételű koordinációs szférát feltételezve történő szimulációja és a számított és mért spektrumok összevetése segítségével megállapítható volt az egyes komplexekben a rézhez kapcsolódó nitrogénatomok száma. Az ESR spektrum pH-függését a pH-metriás egyensúlyi mérések adataival összevetve, így egyértelműen megkülönböztethetőek voltak az aminosav nitrogénjének bekötéséből és az alkoholos hidroxil koordinációjából származó deprotonálódási folyamatok. Ezek az adatok a CD vizsgálatokkal összevetve egyértelműen igazolják a vegyület cukorkomponensének szerepét a komplexképződésben. A hidroxó vegyes komplexek megkülönböztetése a hasonló deprotonálódási folyamatban képződő deprotonált alkoholos hidroxilt tartalmazó rendszerektől a réz szuperfinom csatolási állandója alapján is történhet, mivel az a koordinált hidroxid-oxigént tartalmazó rendszerekben kisebb, mint az ilyet nem tartalmazóakban.

6. táblázat

A γ -karboxi-glutaminsav származékok protonálódási mikroállandói

Származék	$\lg K_Y$	$\lg k^\alpha$	$\lg k_Y^\gamma$	$\lg k_Y^\alpha$	$\lg k_\alpha^\gamma$	$\lg k_{YY}^\alpha$	$\lg k_{\alpha Y}^\gamma$
MA	4,67	—	3,01	—	—	—	—
GA	4,52	—	4,41	—	—	—	—
GLU	4,06	2,51	—	2,40	3,95	—	—
PCGLU	3,94	—	—	—	3,94	—	—
GLA	4,02	2,66	2,34	2,55	3,91	2,44	2,23
PNGLA	4,52	3,39	2,84	3,28	4,41	3,17	2,73
PGLA	4,38	—	2,68	—	4,38	—	2,68

Burger, K., Sipos, P., Véber, M., Horváth, I., Noszál, B., Löw, M.: Inorg. Chim. Acta, 152, 233 (1988)

Végezetül legújabban e komplexek EXAFS vizsgálata mind szilárd állapotban, mind vizes oldatban lehetővé tette a koordinációs számok és a megfelelő kötéstávolságok egzakt meghatározását /24/. Bár megjegyzendő, hogy ez utóbbi vizsgálat nem tesz egyértelműen különbséget a koordinált alkoholos oxigén és a hidroxo vegyes komplex oxigénje között.

Már a fentiekből is kitűnik, hogy a biomolekulák kis molekulasúlyú modelljeinek koordinációs kémiája -- a biorendszertől függetlenül -- magában is nagy jelentőségű. Ezek a vizsgálatok vezettek számos ambidentát ligandum komplexképződési folyamatainak megértéséhez.

A K-vitamin-függő véralvadási faktorok működését a kalciumion koordináció szabályozza. Kimutatták, hogy e fehérje N-terminális végén elhelyezkedő gamma-karboxi-glutaminsav (GLA) egységek felelősek a fémion megkötéséért. Többen is foglalkoztak ezért a GLA-tartalmú kispeptidek és egyéb GLA-származékok protonálódásának és fémion-koordinációjának vizsgálatával. A 8. ábrán egy ilyen vegyületcsoportot mutatunk be, amelynek protonálódási mikroállandóiból egzakt módon meghatározható volt az egyes funkciós csoportok protonáltsági állapotának a többi funkciós csoport báziskusságára gyakorolt hatása (6. táblázat).

A peptidláncban elhelyezkedő GLA-t modellező PGLA kalciumion megkötésének vizsgálata viszont azt mutatta, hogy a modellvegyület fémion-affinitása sokkal kisebb, mint a fehérjemolekulában elhelyezkedő azonos csoporté (7. táblázat). A kismolekulájú modell segítségével nyert adatok tehát a makromolekula konformációjának és esetleges polielektrolit hatásának befolyását a folyamatra nem tükrözheték. Így a kismolekula bármily egzakt vizsgálata magában, a biológiai rendszerre jellemző adatokat nem nyújthatott. A kismolekula ilyen csoportjainak a vizsgálata általános koordinációs kémiai tör-

7. táblázat

A γ -karboxi-glutaminsav származékok kalcium és magnézium komplexeinek stabilitási állandói

Származék	Ligandum protonáltság	Ca ²⁺ komplex lg K ₁		Mg ²⁺ komplex lg K ₁	
		γ -helyzet	α -helyzet	γ -helyzet	α -helyzet
MA	A ²⁻	1,15	—	1,73	—
PGLA	A ²⁻	0,84	—	1,03	—
GLU	A ²⁻	—	0,60	—	1,33
PNGLA	H ₂ A ²⁻	0,84	—	1,03	—
	A ³⁻	1,06	—	1,15	—
GLA	H ₂ A ⁻	0,40	—	0,70	—
	A ²⁻	0,60	—	0,92	—
	A ³⁻	—	0,64	1,42	—
Véralvadási faktor	—	3,5	—	—	—

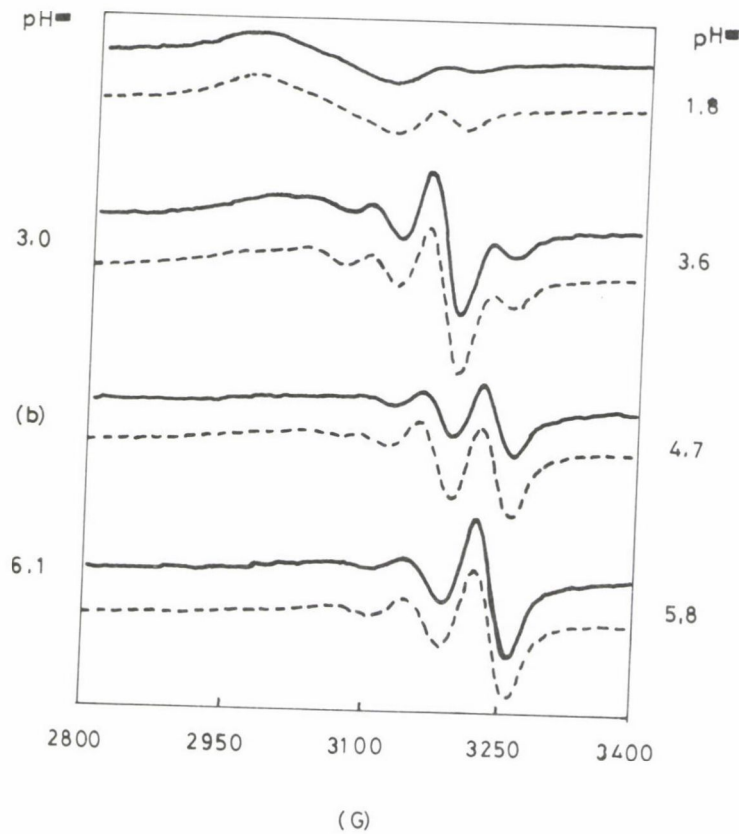
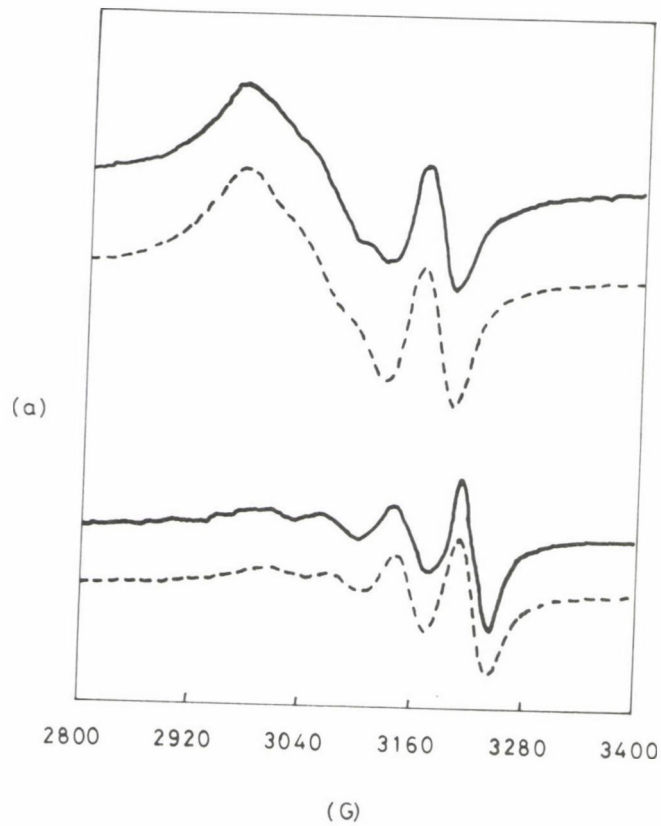
H _{α} A⁻, ill. H _{α} A²⁻ jelenti az α -karboxil csoportján protonált GLA, ill. PNGLA részecskéket.

Burger, K., Sipos, P., Véber, M., Horváth, I., Noszál, B., Löw, M.: Inorg. Chim. Acta, 152, 233 (1988)

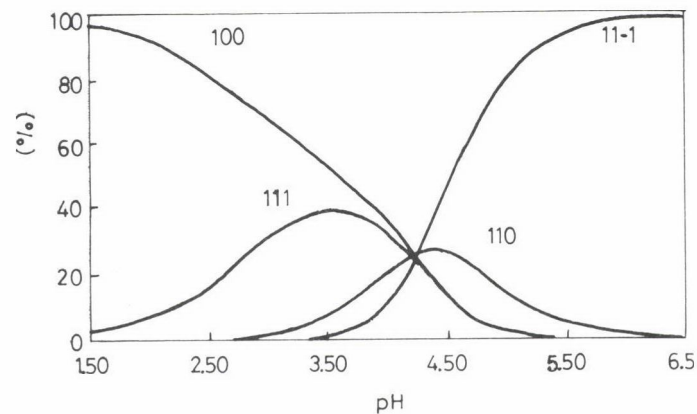
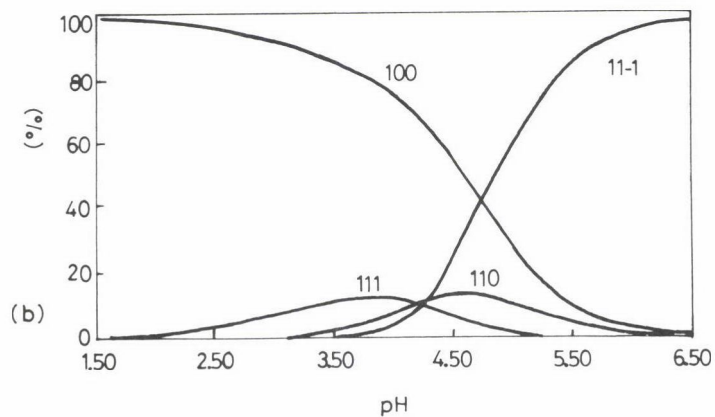
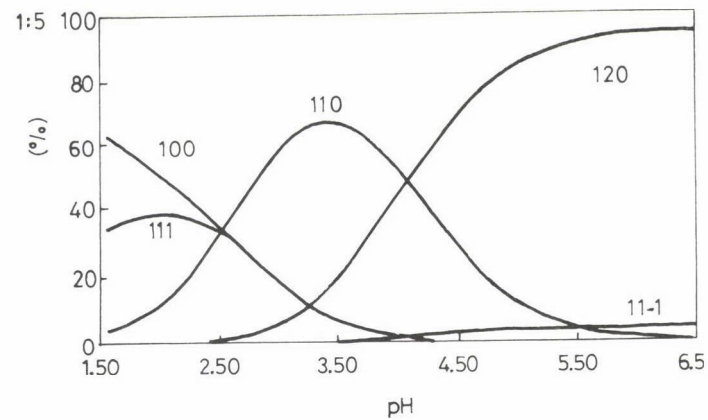
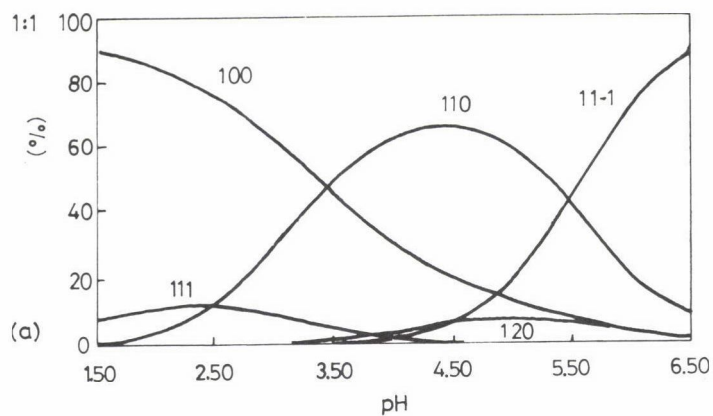
vényszerűségek megismerésében segít. A fentiekben tárgyalt rendszer például kitűnő példája a mikroállandók meghatározására szolgáló deduktív módszer alkalmazásának, amelyre akkor van szükség, ha az átfedő folyamatokban részt vevő funkciós csoportok spektroszkópiai tulajdonságainak hasonlósága és a csoportok közötti fématomok kis száma miatt a feladat megoldására a klaszterikus kombinált pH-metriás-spektroszkópiás módszer nem használható.

Szerkezetvizsgálatok szerepe a biokoordinációs kémiában

E néhány rendszer vizsgálata is jól mutatja, hogy a kis modellvegyületek is nagyon sokféle összetételű és szerkezetű komplexet képezhetnek. Ezért a legalaposabb és a legjobban megtervezett klasszikus egyensúlyi vizsgálatso-rozat sem képes magában a rendszer egzakt jellemzésére. Ehhez specifikus szerkezetvizsgáló módszerek bevonása is szükséges. Másrészt viszont a lép-csőzetesen képződő komplexeket tartalmazó oldatok szerkezetvizsgálata kiegészítő egyensúlyi mérések nélkül megoldhatatlan. Az előzőekben tárgyalt cukor-aminosav adduktumok rézkomplexeinek oldatban végzett ESR vizsgálatánál pl. az összetett ESR színeképek felbontását az egyes komplexekhez rendelhető spektrumrészletekre a rendszer potenciometriás egyensúlyi vizsgálata tette lehetővé (9. ábra). A különböző összetételű és kémhatású rendszerekben



9. ábra. A réz(II) FRU-GLY rendszer kísérleti és szimulált ESR spektrumai: a) 1:1 fém:ligandum arány mellett pH = 3 és pH = 6,1 kémhatású oldatokban, b) 1:5 fém:ligandum arány mellett pH = 1,8; pH = 3,6; pH = 4 és pH = 5,8 kémhatású oldatokban



10. ábra. A réz(II) megoszlási görbéi a FRU-GLY (a) és a FRU-β-ALA (b) rézkomplex rendszerekben 1:1 és 1:5 fém:ligandum összetétel esetén

ugyanis az egyensúlyi vizsgálatok alapján állapítottuk meg, milyen összetételű részecskék milyen koncentrációban vannak jelen. Az eredményeket a 10. ábra megoszlási görbéi tükrözik. Ennek ismeretében történhetett csak meg a kísérleti ESR görbék egyértelmű szimulálása. Látható, hogy a biokoordinációs kémiában az egyensúlyi és szerkezeti vizsgálatok kombinációjától várható csak a rendszerek teljes jellemzése.

Mint az eddigiekből is kitűnik, még viszonylag egyszerű modellrendszerekben is, ha a koordinációban különböző donorcsoportok vesznek részt, különböző koordinációs számú és szimmetriájú koordinációs szférák alakulhatnak ki, ún. koordinációs (geometriai) izomerek képződhetnek. Ezek megkülönböztetése, különösen polinukleáris komplexekben, ahol egyazon molekulában több különböző izomer helyezkedhet el, eléggé nehéz. Különösképpen igaz ez azokban a rendszerekben, amelyekből kristályosítási nehézségek miatt egykristályok nem állíthatók elő, és így egzakt röntgendiffrakciós vizsgálattal nem jellemezhetők.

Ilyen rendszerek koordinációs centrumainak jellemzésére Mössbauer-aktív fémet tartalmazó modelleket állíthatunk elő, és a koordinációs szféra különböző szimmetriájának feltételezésével számított kvadrupólus felhasadást a kísérleti kvadrupólus felhasadással összevetve kapunk információt a fémmegkötő hely szimmetriaviszonyairól /26, 27/.

Jól mutatja e módszer alkalmazását és az azzal nyerhető információk gazdagságát 19 különböző szénhidrát dibutil-ón(IV)-komplexének Mössbauer vizsgálata /28/. E vegyületcsoport tanulmányozása azért is szükséges, mert a szénhidrát szerkezetétől függően változik az ónorganikus származék biológiai hatása.

A vizsgálatsorozatból kitűnt /28/, hogy e vegyületcsoport tagjai (egy kivétellel) dimerek vagy oligomerek, amelyekben az ón(IV)-atomok vagy egyenértékűek és trigonális bipiramis, vagy oktaéder szimmetriájú környezetben foglalnak helyet (8. táblázat), vagy az egyes komplexekben kétfajta ón (trigonális bipiramis és oktaéderes) együtt van jelen (9. táblázat), mint az a 11. ábra Mössbauer színekpeiből kitűnik.

Mind a trigonális bipiramisos, mind az oktaéderes szimmetria többféle izomer formájában lehet jelen (12. ábra). A parciális kvadrupólus felhasadás számítások során ezek az izomerek is megkülönböztethetők. Ily módon e vizsgálatsorozat azokról a tényezőkről is tájékoztat, amelyek meghatározzák, hogy adott rendszerben a lehetséges izomerek közül melyik képződése a kedvezményezett. A Debye-Waller faktor nagysága mindemellett az oligomerizáció mértékére is több-kevesebb tájékoztatást nyújt.

8. táblázat

A csak egyféle ótatomot tartalmazó dibutilón(IV)-szénhidrát komplexek kísérleti Mössbauer paraméterei* (IS és QS mms^{-1} -ben) és javasolt szerkezete

	Ligandum	IS	QS	Konfiguráció
I	Mannitol	1,06	2,23	T_d4
II	Maltóz	1,24	3,06	O_h4
III	Raffinóz	1,05	2,21	$Tbp4$
IV	Laktobionsav	1,31	3,27	O_h4
V	D-Galakturonsav	1,43	3,76	$Tbp5$
VI	D-Glükonsav- δ -lakton	1,31	3,25	O_h4

*Folyékony nitrogén hőmérsékleten végzett mérésekből számolt paraméterek.

K. Burger, L. Nagy, N. Buzás, A. Vértes, H. Mehner: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1993, 2499

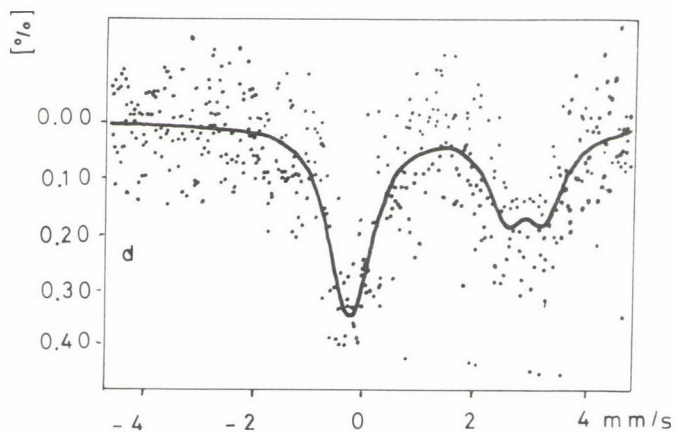
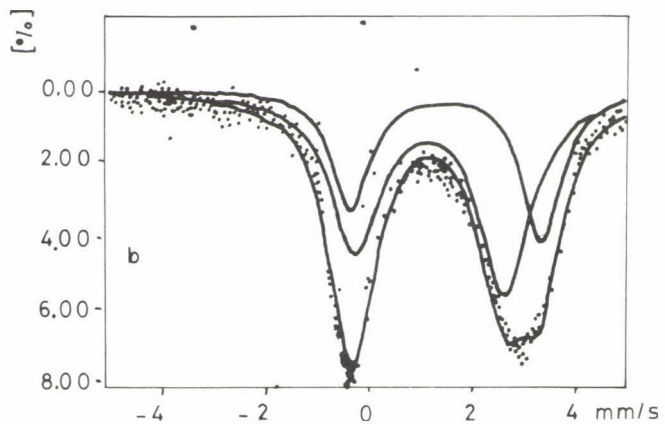
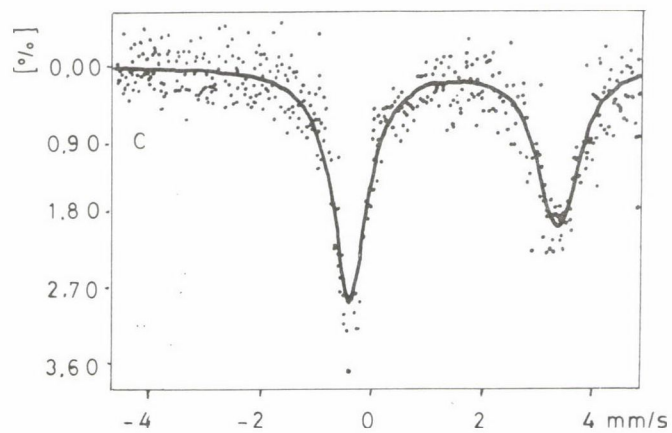
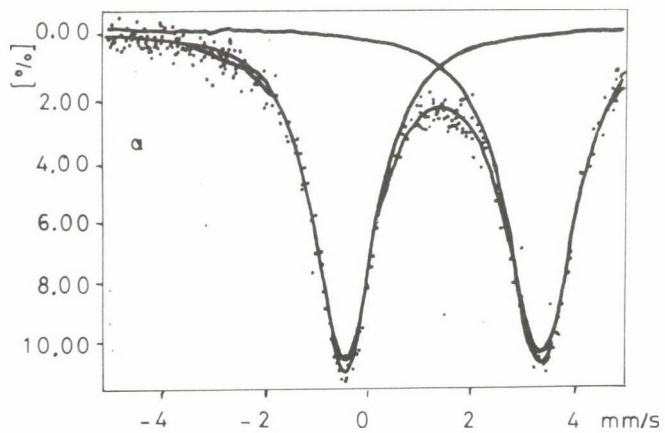
9. táblázat

A kétféle ótatomot tartalmazó dibutilón(IV)-szénhidrát komplexek Mössbauer paraméterei* (IS, QS mms^{-1} -ben), az ön(IV) javasolt konfigurációja és a dublettek területarányai (R_A) a spektrumok felbontása után

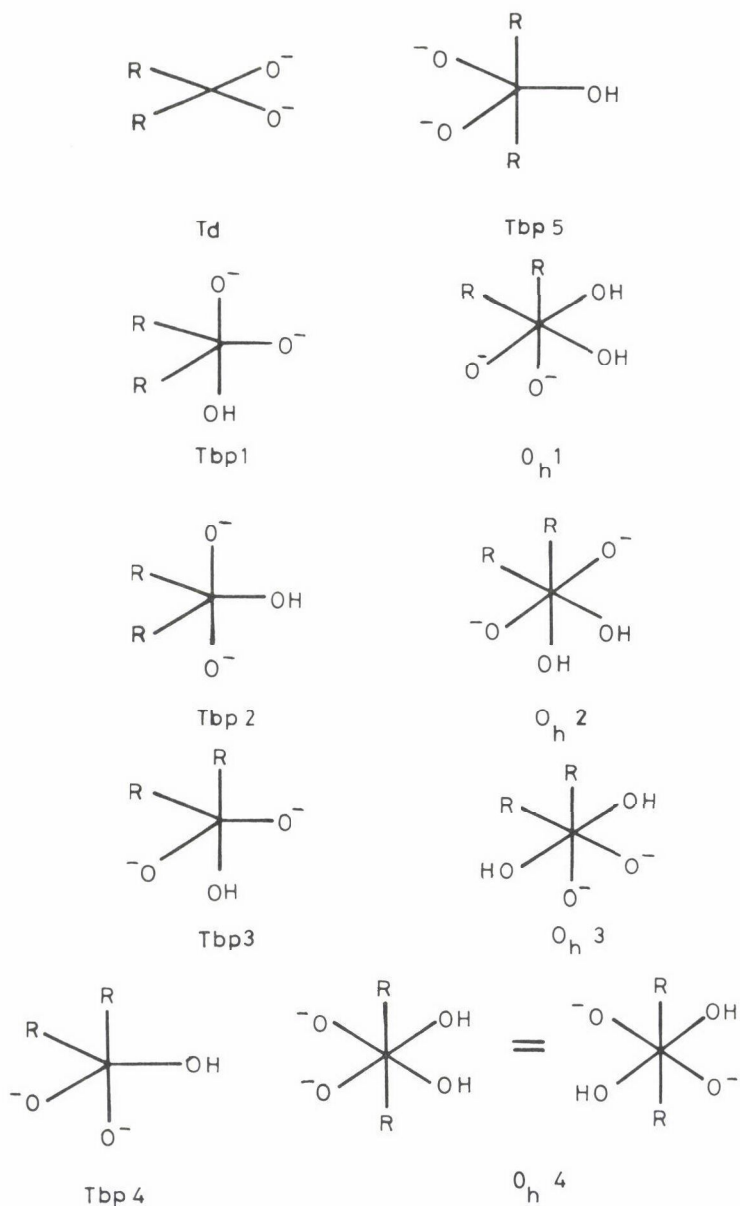
	Ligandum	IS ₁	QS ₁	Konfiguráció	IS ₂	QS ₂	Konfiguráció	R_A
VII	D-Glükóz	1,25	2,92	O_h4	1,43	3,73	$Tbp5$	5:2
VIII	D-Ribóz	1,22	2,56	$Tbp1$	1,33	3,78	$Tbp5$	5:2
IX	D-Arabinóz	1,26	2,93	O_h4	1,50	3,69	$Tbp5$	3:2
X	L-Arabinóz	1,23	2,65	$Tbp1$	1,37	3,73	$Tbp5$	3:2
XI	D-Xilóz	1,22	2,58	$Tbp1$	1,36	3,68	$Tbp5$	2:2
XII	D-Galaktóz	1,33	3,58	$Tbp5$	1,19	2,40	$Tbp1$	2:2
XIII	D-Mannóz	1,21	2,54	$Tbp1$	1,35	3,72	$Tbp5$	3:2
XIV	L-Mannóz	1,25	2,60	$Tbp1$	1,36	3,75	$Tbp5$	3:2
XV	D-Fruktóz	1,10	2,69	$Tbp1$	1,47	3,26	O_h4	2:5
XVI	L-Szorbóz	1,23	2,60	$Tbp1$	1,34	3,74	$Tbp5$	4:2
XVII	Szorbitol	1,11	2,29	$Tbp2$	1,30	3,53	$Tbp5$	5:2
XVIII	Maltitol	1,20	2,38	$Tbp2$	1,30	3,48	$Tbp5$	3:2
XIX	D-Glükonsav- δ -lakton	1,30	3,14	O_h4	1,47	4,16	$Tbp5$	7:2

*Folyékony nitrogén hőmérsékletén mért spektrumokból számolt paraméterek.

K. Burger, L. Nagy, N. Buzás, A. Vértes, H. Mehner: J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1993, 2499



11. ábra. A dibutilón(IV) D-galakturonsav (a, c) és D-glükóz (b, d) származékainak Mössbauer színeképei folyékony nitrogén (a, b) és szobahőmérsékleten (c, d)



12. ábra. Az ón(IV) koordinációs szférájának szimmetriaviszonyai.
A parciális kvadrupólus felhasadás számításoknál használt izomer szerkezetek

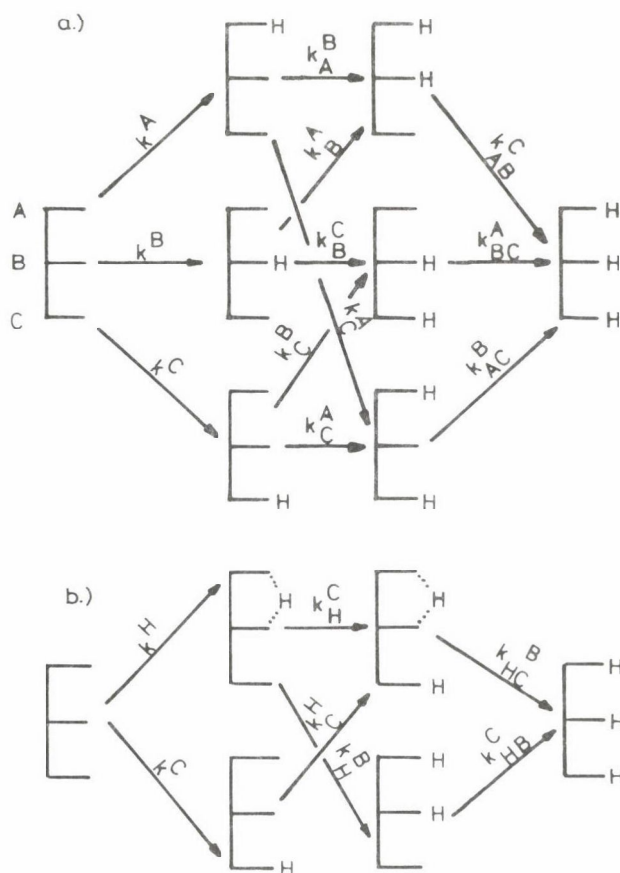
E vegyületcsoport néhány tagjának elkészült egykristály röntgendiffrakciós vizsgálata igazolta a fenti kezelési mód helyességét. A PQS koncepció alapján végzett Mössbauer vizsgálatok az értékelésmód számos közelítése (elhanyagolások) ellenére jól jellemzik a koordinációs szféra szimmetriáját e bonyolult rendszerekben.

Makromolekulájú rendszerek koordinációs kémiája

Az élettani folyamatokban szerepet játszó szerves vegyületek nagy része makromolekula, amely sok elektronpár-donor csoportot hordoz. Ezekre a soklépcsős átfedő koordinációs kémiai egyensúlyok a jellemzők. Az ilyen rendszerekben az egyensúlyi koordinációs kémia klasszikus módszerei segítségével csak a molekulán elhelyezkedő proton-, illetve fémion-megkötő helyek száma, valamint a fémet (protont) és a ligandumot meghatározott arányokban tartalmazó részecskék koncentráció-eloszlása ismerhető meg. Az egyensúlyi adatokból nem tűnik ki, hogy adott összetételű oldatokban a molekula kötőhelyei közül melyiken helyezkedik el a proton, illetve a fémion. Így az adott rendszerben egymás mellett képződő azonos bruttó összetételű protonáltsági, illetve komplexképződési izomerek egymástól nem különböztethetők meg. A klaszszikus egyensúlyi analízis ezen izomerek koncentrációinak összegét adja csak meg /29/.

Ha meggondoljuk, hogy a biológiai hatás specifikus folyamatok eredménye, ez az információ nem sokat ér. Az élettani hatásért a folyamatban részt vevő adott donorcsoport protonáltsági vagy koordinációs állapota lehet felelős, de semmiképpen sem a bruttó proton:ligandum vagy fém:ligandum arány. A polifunkciós ligandumok egyes donorcsoportjainak egzakt jellemzését szolgáló mikroszkopikus egyensúlyi állandók meghatározása -- a tudomány mai állása mellett -- legfeljebb három, nagyon kivételes esetben négy átfedő egyensúly esetén lehetséges. A biomolekulák nagy részénél ennél jóval több átfedő folyamat játszik szerepet, ami e kezelés alkalmazását lehetetlenné teszi.

Az egyes donorcsoportok specifikus jellemzésére ezért új kezelési módot /30, 31/ dolgoztunk ki, amely az olyan rendszerekben használható, ahol a szomszédos donorcsoportok között, egymástól való távolságuk és a konjugáció hiánya miatt, elektroneltolódás nem jön létre, vagy az olyan kicsi, hogy hatása elhanyagolható. Ez az eljárás az egyes csoportokra jellemző, a statisztikus hatásokat és az intramolekuláris hidrogénhidak hatását figyelembe vevő "csoportállandó" bevezetéséhez vezetett.



13. ábra. Trifunkciós ligandum protonálódási sémája H-híd képződését feltételezve (b) és H-híd nélkül (a)

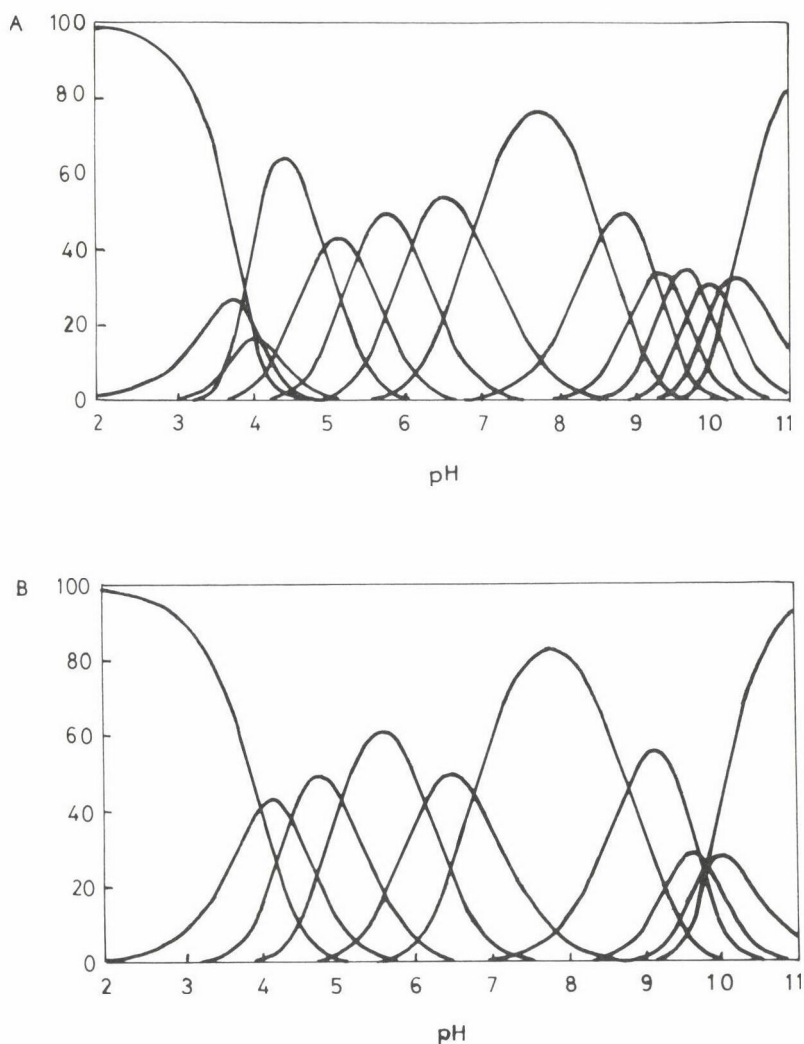
A kétféle kezelési mód által nyújtott információ annyiban különbözik, hogy míg a mikroállandó segítségével egyértelműen követhető az egyes donorcsoportok állapotának (protonáltság, fémionmegkötés) a szomszéd csoportra gyakorolt hatása, addig a csoportállandó a molekulán belül az egyes csoportok közötti elektroneltolódás (-I hatás) okozta változásokat nem veszi figyelembe. Szerencsére a biokémia egyik legfontosabb vegyületcsoportja, a fehérjék és a polipeptidek esetében a trifunkciós aminosavak által hordozott donoratomok olyan távol esnek egymástól, hogy a peptidláncon keresztül egymásra gyakorolt hatásuk elhanyagolható. Jelentős szerepe van viszont az e molekulák szekunder és terciér (pl. helikális) szerkezete által egymás közelébe hozott (bár a peptidláncon egymástól távol elhelyezkedő) donorcsoportok közötti hidrogénhíd- vagy fémhíd-képződésnek. Ezek a kapcsolatok

természetesen megváltoztatják a protonálódási és komplexképződési egyensúlyi állandókat. Két egymáshoz közelítő protonált donorcsoport közötti hidrogénhíd kialakulása a kevésbé bázikus donorcsoport deprotonálódását segíti (protonálódási állandóját csökkenti), míg a hídban kötött proton disszociációját akadályozza (protonálódási állandóját növeli). A csoportállandó koncepció utóbbi kölcsönhatásokat figyelembe veszi. Mi több, az intramolekuláris hidrogénhidak figyelembevétele a számítások alapjául szolgáló modellt egyszerűsíti. Mint a 13. ábrán látható, a három donoratomú rendszerekben hidrogénhíd fellépését nem feltételezve nyolc különböző protonáltságú részecske jelenlétével kell számolnunk. Egy hidrogénhíd kialakulásával ezek száma hatra csökken. A módszer tehát az átfedő asszociációs egyensúlyok miatt fellépő statisztikus hatás okozta hibák kiküszöbölése mellett lehetővé teszi a szterikus okok miatt fellépő intramolekuláris kölcsönhatás figyelembe vételét.

E kezelési mód gyakorlati előnyei: a) a csoportállandók meghatározásához nincsen szükség specifikus analitikai módszerekre, az a klasszikus egyensúlyi kémiai módszerekkel (legegyszerűbben potenciometriásan) elvégezhető; b) alkalmazási körét a donorcsoportok száma lényegében nem korlátozza. Így, bár teljesítőkéességük kisebb a mikroállandókénál, a csoportállandók segítségével olyan makromolekulákra is jellemző adatokat kapunk, amelyek a donorcsoportok nagy száma miatt mikroállandókkal kezelhetetlenek /29/. Az élettani folyamatokban szerepet játszó molekulák nagy többsége ilyen.

Példaképpen a 14. ábrán bemutatjuk a kortikotropin N-terminális 32 aminosavból álló fragmensének makroszkopikus egyensúlyi állandókból számított protonálódási folyamatait leíró megoszlási görbéit. Látható, hogy az adott pH-tartományban 13 donorcsoport protonálódik. A görbék erős átfedése jól mutatja, hogy az e módszerrel kapott állandók statisztikai okokból nagy hibával terheltek. Ugyanezen molekula protonálódását a csoportállandó koncepció alapján leírva az átfedések okozta hibák megszűnnek /16/. Jól tükrözi ezt a változást a 10. táblázat két adatsora, amelyből látható, hogy kémiaiag egyenértékű csoportok protonálódási állandói a makroszkopikus kezelésnél különböző értékkel szerepelnek, míg a csoportállandók a helyes értékeket adják meg.

A biológiai hatású makromolekulák jelentős része nagy felületi töltéssűrűséggel rendelkezik, és így polielektrolitnak tekinthető. Ez teszi lehetővé (a hidrofíli-csoportok mellett) e nagy szerves molekulák vízdoldhatóságát. A nagy felületi töltés elektrosztatikus hatást gyakorol a rendszerben jelen lévő ellenionokra. Ennek következtében az anionos polielektrolit olyan



14. ábra. A kortikotropin 1-32 protonálódását leíró megoszlási görbék,
A) makroszkopikus és B) csoportállandókból számolva

kationokat is megköt, amelyek kismolekulájú fragmenséhez alig vagy nem kapcsolódnak. Így a glikozamino-glikánok, mint a hialuronsav, heparin stb. vizes oldatukban jelentős mennyiségű alkálifémion megkötésére képesek. A sztöchiometrikus összetételű nátrium-hialuronát vizes oldatában a nátriumionoknak alig fele van szabad ion formájában, holott a nátriumion affinitása a karboxilátcsoportokhoz, a hialuronát jellemző fémmegkötő helyeihez, igen kicsi /32/.

10. táblázat

A kortikotropin₁₋₃₂ protonálódási makro- és csoport-
állandói (lg K) 50 v/v% víz-propilén glikol elegyben

Makroállandó	Csoportállandó	Hozzárendelés
10,27	9,85	Tirozin OH
10,13	9,84	
9,89	9,83	Lizin NH ₂
9,50	9,75	
9,28	9,71	
8,58	8,80	
6,90	6,80	Terminális NH ₂
6,11	6,17	Hisztidin N
5,41	5,16	Aszparaginát COO ⁻
4,98	5,06	
4,61	4,45	Glutaminát COO ⁻
4,07	4,40	
3,95	4,00	Terminális COO ⁻

Noszál, B., Burger, K.: Acta Chim. Acad. Sci.
Hung., 100, 275 (1979)

E "polielektrolit-hatás" következtében e molekulák protonálódása és fém-ion-megkötése a molekula protonáltsági (illetve komplexképződési) állapotától függ. Tehát e folyamatok még ekvivalens donorcsoportok esetében sem írhatók le koncentrációfüggetlen egyensúlyi állandókkal. E célra az egyensúlyi adatoknak a molekula protonáltsági (komplexképződési) állapotától való függését leíró összefüggésekre van szükség. Ilyen a Henderson--Hasselbach (HH) egyenlet, amelynek extrapolációjával kaphatjuk meg a polielektrolithoz első lépésben kapcsolódó protonra vagy fémionra jellemző "látszólagos" egyensúlyi állandót.

Mint az előzőekből kitűnik, a makromolekulák fémion-koordinációját az egyes donorcsoportok elektronsűrűsége (bázikussága) mellett a szomszéd donornatomok állapotától függő elektronszívó vagy elektronküldő hatás, a molekula szekunder szerkezete által okozott kölcsönhatások és a polielektrolit-hatás együttesen határozzák meg. Ezek szétválasztásához a makromolekulát képező monomer egységek előállítására és a makromolekulával analóg módon történő vizsgálatára van szükség. Teljes képet csak akkor várhatunk, ha nemcsak a monomer viselkedését vetjük össze a teljes makromolekuláéval, hanem a különböző nagyságú fragmensek analóg adatait is meghatározzuk. Ez a legtöbb esetben jelentős preparatív munkát igényel. A kapott eredményeket jól tük-

11. táblázat

Kortikotropin (ACTH) fragmensek protonálódási csoportállandói
(lg értékek)

Funkciós csoport	ACTH ₁₋₄	ACTH ₁₋₁₄	ACTH ₁₋₃₂
Terminális COO ⁻	3,20	3,47	3,54
Glutamát COO ⁻		4,19	3,59(!) 4,10
Aszparaginát COO ⁻			4,25 5,03(!)
Hisztidin N		6,31	6,43
Terminális NH ₂	7,27	7,29	7,47(!)
Lizin NH ₂		9,94	9,70(!) 10,13 10,45 10,82
Tirozin OH	10,70	10,86	10,94 10,98

Noszál, B., Burger, K.: Inorg. Chim. Acta, 46,
229 (1980)

12. táblázat

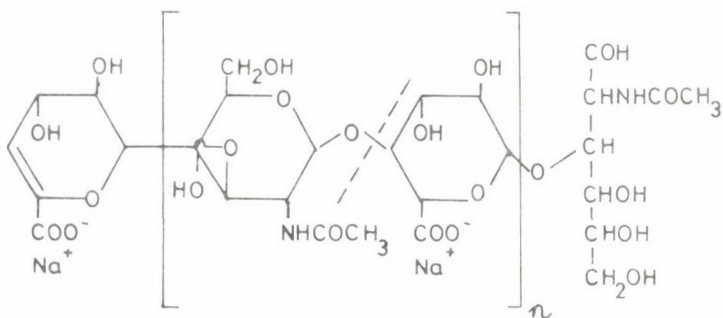
Kortikotropin (ACTH) fragmensek ezüstkomplexeinek
stabilitási állandói

Peptid	pH = 1	lg K _S pH = 2	pH = 3	lg K _N pH = 5
ACTH ₁₋₄	3,50	3,64	3,56	5,10
ACTH ₁₋₂₈	3,65		3,63	5,50
ACTH ₁₋₃₂	3,72		3,58	5,22

Noszál, B., Burger, K.: Inorg. Chim. Acta, 35,
L387 (1979)

rözi például a különböző lánchosszúságú kortikotropin fragmensek protonálódási és ezüstkomplex képződési állandóit összevető 11. és 12. táblázat /16, 33/. E rendszer esetében a kis fragmensek nem rendelkeznek szekunder szerkezettel, így adataikat a nagy fragmensekével összevetve jól láthatók a makromolekula strukturális rendeződésének hatására bekövetkező változások.

Ezekre vezethetők vissza pl. az ACTH₁₋₃₂ két lizin aminocsoportjának és két karboxilátcsoportjának az ACTH₁₋₁₄ fragmens megfelelő csoportjaitól szignifikánsan eltérő protonálódási állandó értékei (11. táblázat). A makro-

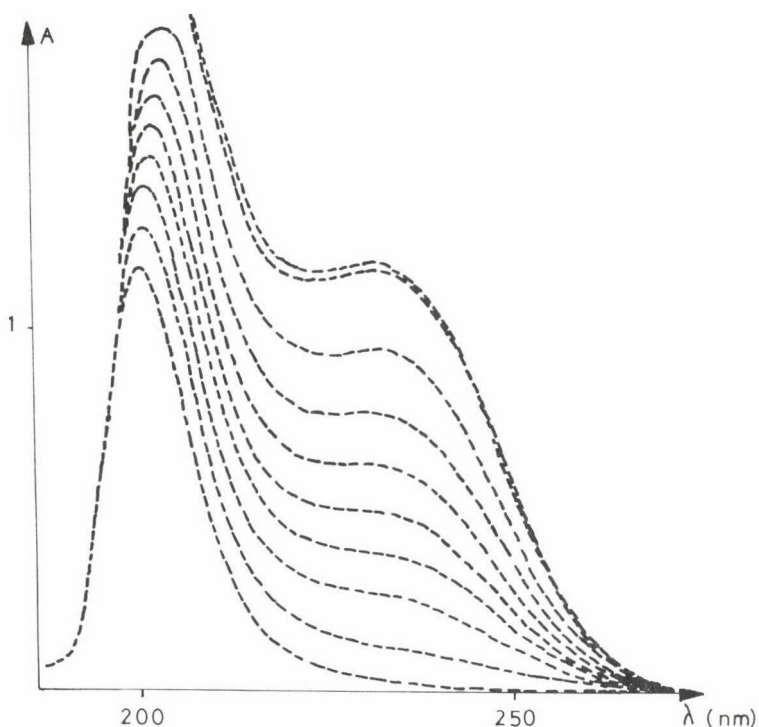


15. ábra. A nátrium-hialuronát enzimatis bontásának sémája

molekula szekunder szerkezete ugyanis olyan csoportokat hoz egymáshoz közeli, hidrogénhíd kialakulásának kedvező helyzetbe, amelyek a kismolekulában egymástól távol helyezkednek el, és így ilyen kölcsönhatásban nem vesznek részt. A hidrogénhíd-képződés pedig — mint azt korábban diszkutáltuk — a protonálódási állandók megváltozását okozza.

Az ezüstion-koordinációs vizsgálatok viszont azt bizonyítják /33/, hogy az ezüst koordinációja mindegyik fragmens esetén ugyanazon a módon, ugyanazokhoz a donorumokhoz történik, mégpedig pH-független folyamatban a 4-es helyzetű metionin kénatomjához és pH-függő folyamatban a peptid terminális aminosocportjához (12. táblázat). Az így kialakuló meglepően nagy kelátgyűrű az ezüst(I) lineáris koordinációjára vezető sp hibridizáció eredménye. Ismeretes, hogy a fehérjék másodlagos és harmadlagos szerkezete az oldószerrel és az oldatban jelen lévő elektrolitoktól is függ. Vízzel elegyedő szerves oldószer adagolásával például a helikális struktúra stabilizálódik /34, 35/. A különböző összetételű víz--alkohol elegyekben így követni lehet a globuláris-helikális átalakulásnak a protonálódásra, ill. a fémion-koordinációra gyakorolt hatását /36/.

A makromolekula és fragmenseinek összehasonlító vizsgálatához a nagymolekula bontása útján is megteremthetők a feltételek. E célra leginkább az enzimatis bontás látszik alkalmasnak. Az N-acetil-glukózamin és D-glukuronát dimer egységekből felépő makromolekulájú glükózamino-glükán, a hialuronsav, streptococcus disgalactie-ből nyert hialuronidáz enzim segítségével fragmenseire bontható (15. ábra). A vizsgálatok szerint az enzim véletlenszerűen választja ki azokat a helyeket, ahol a molekulát elhasítja, tehát a bontásnak nincs meghatározott iránya. A keletkező fragmensek egyik végén telítetlen cukormolekula helyezkedik el, amelynek 232 nm-nél abszorpciós maximuma

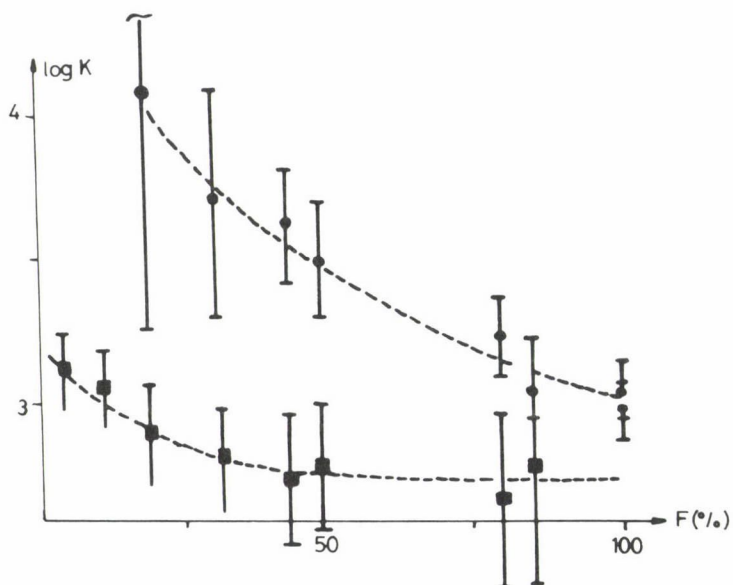


16. ábra. A nátrium-hialuronát enzimatis bontásának UV spektrofotometriás mérése (a reakcióidő növekedésével az abszorbanca nő)

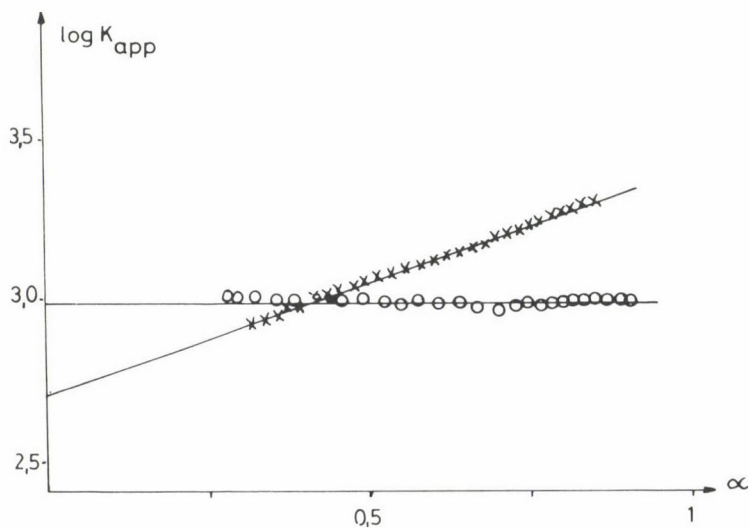
van, ami lehetővé teszi a bomlástermék koncentrációjának és ezzel a makromolekula depolimerizációja mértékének meghatározását (16. ábra). Ily módon az enzimatis folyamatban keletkező fragmensek nagyságának a koordinációs kémiai egyensúlyokra gyakorolt hatása közvetlenül meghatározható /37/.

E célra szolgál például a makromolekulán és fragmenseken elhelyezkedő karboxilátcsoporthok protonálódási csoportállandóinak függése a depolimerizáció mértékétől. A makromolekulán elhelyezkedő karboxilátcsoporthok egyenértékűek. A bomlásterméken azonban kétféle bázikusságú karboxilát helyezkedik el, mivel a telítetlen cukoregységhez közeli karboxilát protonálódási állandója nagyobb, mint a glukuronát karboxilátcsoporthjé. Mindkét protonálódási állandó a depolimerizáció előrehaladtával csökken mindaddig, amíg a teljesen lebontott mintánál határértéket nem ér el (17. ábra).

Hasonló eredményre vezet az enzimatis bontás útján előállított fragmensek a HH egyenlet extrapolálása útján nyert látszólagos protonálódási állandóinak ($\lg K_{app}$) a molekula protonáltsági állapotának függvényében tör-



17. ábra. A hialuronát és enzimatikusan lebontott fragmensei két protonálódási csoportállandójának függése a molekula depolimerizációs fokától



18. ábra. A nátrium-hialuronát és annak teljes enzimátikus bontása útján előállított alapegységének látszólagos protonálódási állandói ($\log K_{app}$) a molekulák protonáltsági foka (α) függvényében ábrázolva

ténő ábrázolása. A 18. ábra a makromolekula és az enzimatikusan teljesen lebontott egység $\lg K_{app}$ értékeit ábrázolja, a molekula disszociáció fokának (α) függvényében. Látható, hogy míg a makromolekulánál a $\lg K_{app}$ értékek a molekula negatív töltésének növekedésével nőnek, az enzimatis bontás befejezése után kapott diszacharid egységek $\lg K_{app}$ értéke konstans, és teljesen megegyezik a glukuronát egységhez tartozó karboxilát protonálódási csoportállandójával. A vizsgálatokból tehát nemcsak a makromolekuláris hatás volt kimutatható, hanem az is kitűnt, hogy e kérdés kezelésére a HH függvény és a csoportállandó koncepció egyaránt alkalmas.

Következtetések

E rövid áttekintésből is kitűnik, hogy a biológiai hatású rendszerekben lejátszódó koordinációs kémiai folyamatok megismeréséhez az egyensúlyi és szerkezeti szerves kémia fegyvertárának és a makromolekuláris kémia egyes módszereinek együttes alkalmazására van szükség. Az ilyen rendszerek és a bennük lezajló folyamatok bonyolultsága miatt nagyon sok esetben leegyszerűsített modellek vizsgálata alapján leszűrt következtetésekből kell az eredeti molekulák tulajdonságaira következtetnünk. Különösen nagy gondot kell fordítani az átfedő koordinációs kémiai egyensúlyok okozta összetett hatások szétválasztására vagy figyelembevételére és a különböző donatoratomokból felépülő koordinációs szférák szimmetriaviszonyainak, a koordinációs (geometriai) izomereknek az azonosítására.

A biokoordinációs kémia — feladatainak bonyolult és egzakt módon nehezen megoldható volta ellenére — az elmúlt években világszerte jelentős eredményeket ért el. Jelen összeállítás tükrözi a mi hozzájárulásunkat az elmúlt 5-10 év ilyen eredményeihez.

Köszönetnyilvánítás

Engedjék meg, hogy befejezésül néhány szóval köszönetet mondjak azoknak, akiknek segítségével a mai, számomra fontos naphoz eljutottam.

Mindenekelőtt szeretettel és hálával emlékezem szüleimre, akik a természettudományos gondolkodásba bevezettek, az ő gyógyszerértári laboratóriumukban végeztem el első kémiai kísérleteimet, értem el az első sikereket és szenvedtem el az első kudarcot.

Hálás köszönettel tartozom mesteremnek, Schulek Elemér akadémikusnak, akinek a napokban ünnepeltük 100. születésnapját. Az ő példájának

köszönhetem, hogy a kémiai kutatás nemcsak hivatásommá, életformámmá vált.

Nagy öröm, hogy Szabó Zoltán akadémikus, aki 17 éven keresztül volt tanszékvezetőm, itt ül a hallgatóság soraiban. Köszönöm neki, hogy munkámat mindig érdeklődéssel kísérte és támogatta.

Kutatómunkám során sok munkatárssal és tanítvánnyal dolgoztam együtt. Az ő áldozatos munkájuk, érdemi hozzájárulásuk nélkül nem születtek volna meg a mai elismeréshez vezető dolgozatok és könyvek. Nevüket is bemutatja jelen dolgozatom irodalomjegyzéke. Ezúton is köszönöm segítségüket.

Külön köszönöm a Koordinációs Kémiai Munkabizottság tagjainak, hogy a munka során folyamatosan bemutatott eredményeink építő kritikájával segítették munkámat.

Végezetül köszönöm Önöknek a figyelmet.

Irodalom

1. Biocoordination Chemistry: Coordination Equilibria in Biologically Active Systems (Ed. Burger, K.). Ellis Horwood, New York, London, 1990.
2. Kendrik, M. J., May, M. T., Plishka, M. J., Robinson, K. D.: Metals in Biological Systems. Ellis Horwood, New York, London, 1992.
3. Vallee, B. L., Williams, R. J. P.: Proc. Natl. Acad. Sci. USA 59, 498 (1968).
4. Kalbitzer, H. R.: Metal Ions in Biological Systems 22, 81 (1987).
5. Mildvan, A. S.: Magnesium 6, 28 (1987).
6. Raymond, K. N., Garrett, T. M.: Pure Appl. Chem. 60, 1087 (1988).
7. Turowski, D. N., Rodgers, S. J., Scarrow, R. C., Raymond, K. N.: Inorg. Chem. 27, 474 (1988).
8. Walsha, J. M.: Brit. J. Hospital Med. 91, 248 (1970).
9. Burger, K., Véber, M., Sipos, P., Galbács, Z., Horváth, I., Szepesi, G., Takácsi-Nagy, G., Siemroth, J.: Inorg. Chim. Acta 124, 175 (1986).
10. Martin, R. B.: Metal Ions in Biological Systems 19, 19 (1985).
11. Fiallo, M. M. L., Garniers, A.: Inorg. Chim. Acta 137, 119 (1987).
12. Wasi, N., Singh, H. B., Gajamana, A., Raichowdhary, A. N.: Inorg. Chim. Acta 135, 133 (1987).
13. Wasi, N., Singh, H. B.: Inorg. Chim. Acta 151, 187 (1988).
14. Hac, E., Gagalo, I.: Pol. J. Pharm. 39, 219 (1987).
15. Barry, R. H., Rubin, H., Johnson, J. B., Lazarus, J. H.: J. Pharm. Sci. 70, 204 (1981).
16. Burger, K.: Bioelectrochemistry and Bioenergetics 20, 33 (1988).
17. Az 1. hivatkozás III. fejezet és az abban citált dolgozatok.
18. Az 1. hivatkozás VI. fejezet és az abban citált dolgozatok.
19. Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1990, 3155.
20. Gajda, T., Nagy, L., Rozlosnik, N., Korecz, L., Burger, K.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992, 475.
21. Burger, K.: The Role of Solvents in Coordination Chemical Phenomena. In: "Perspectives in Coordination Chemistry (Eds Williams, A. F., Floriani, C., Merbach, A. E.). VHC, Weinheim, New York, 1992, p. 345–380.
22. Gyurcsik, B., Gajda, T., Nagy, L., Burger, K.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1992, 2787.

23. Gyurcsik, B., Gajda, T., Nagy, L., Burger, K., Rockenbauer, A., Korecz, L. Jr.: Inorg. Chim. Acta, 214, 57 (1993).
24. Nagy, L., Yamashita, S., Nomura, M., Gajda, T., Yamaguchi, T., Wakita, H.: közlésre benyújtva.
25. Burger, K., Sipos, P., Véber, M., Horváth, I., Noszál, B., Löw, M.: Inorg. Chim. Acta 152, 233 (1988) és a benne citált dolgozatok.
26. Jurkschat, K., Tzschach, A., Weichmann, I., Rajczy, P., Mostafa, M. A., Korecz, L., Burger, K.: Inorg. Chim. Acta 179, 83 (1991).
27. Nagy, L., Korecz, L., Kiricsi, I., Zsikla, L., Burger, K.: Struct. Chem. 2, 231 (1991).
28. Burger, K., Nagy, L., Buzás, N., Vértes, A., Mehner, H.: J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1993, 2499.
29. Az 1. hivatkozás II. fejezet és az abban citált dolgozatok.
30. Noszál, B., Burger, K.: Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 100, 275 (1979).
31. Noszál, B.: J. Phys. Chem. 90, 6345 (1986).
32. Sipos, P., Véber, M., Burger, K., Illés, J., Machula, G.: Acta Chim. Hung. 129, 671 (1992).
33. Noszál, B., Burger, K.: Inorg. Chim. Acta 35, L387 (1979).
34. Satoh, M., Fujii, Y., Kato, F., Komijama, J.: Biopolymers 31, 1 (1991).
35. Satoh, M., Matsumoto, N., Komijama, J., Iijama, Y.: Polymer Commun. 28, 71 (1987).
36. Noszál, B., Burger, K.: Inorg. Chim. Acta 46, 229 (1980).
37. Burger, K., Sipos, P.: Bull. Chem. Soc. Jpn. 65, 2211 (1992).

SZÉKFoglaló*

POZITRÓNIUMKÉMIA

VÉRTES ATTILA

a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja

Bevezetés

Előadásomban szeretném bemutatni a nukleáris technikák fontosságát a kémiai szerkezetkutatásban. Ezek a módszerek általában nem rutinvizsgálatok elvégzésére alkalmasak, viszont gyakran az anyag olyan tulajdonságairól tudnak információt szolgáltatni, amelyek más módszerekkel nem hozzáférhetőek.

A hazai kémiai kutatásokban két nukleáris szerkezetvizsgáló módszer nyer alkalmazást nagyobb mértékben. Ezek a Mössbauer-spektroszkópia (MS) és a pozitronannihilációs spektroszkópia (PAS). Az előbbi hasznosságáról már hangzottak el székfoglaló előadások /1/, így ezúttal a PAS kémiai alkalmazhatóságát szeretném néhány példával bemutatni.

A pozitron felfedezése és néhány jellemzője

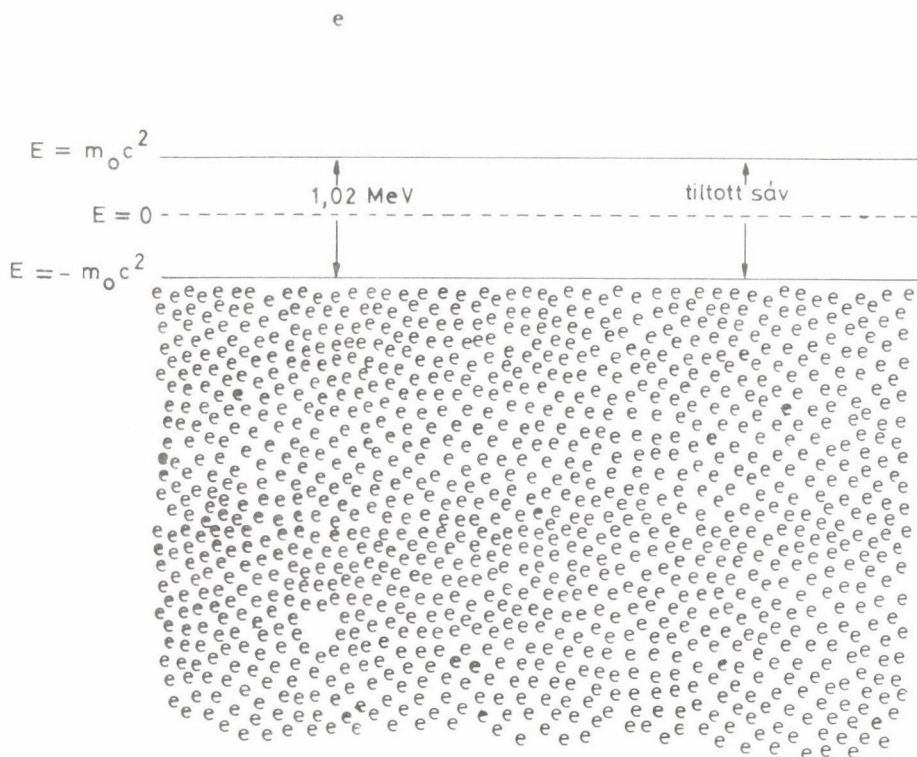
P. Dirac 1928-ban levezette az elektron relativisztikus energiaegyenletét /2/:

$$E = \pm \sqrt{m_0^2 c^4 + c^2 p^2}, \quad (1)$$

ahol m_0 az elektron nyugalmi tömege és p az impulzusa.

Az egyenletből az a különös dolog látszik, hogy megoldása egy pozitív és egy negatív energiaértéket szolgáltat, amelyek legalább $2m_0c^2$ távolságra vannak egymástól. Tehát $E > m_0c^2$ vagy $E < -m_0c^2$ és köztük tiltott sáv van.

*A székfoglaló előadás elhangzott: 1994. március 22.



1. ábra. Az elektronok megengedett elektronállapotai a Dirac-modell szerint. Az $E > m_0 c^2$ energiaállapotú elektron "üres helye" az $E < -m_0 c^2$ energiamezőben, reprezentálja a pozitront

Dirac, számításai alapján, olyan következtetésre jutott, hogy a negatív energiájú szintek be vannak töltve elektronokkal, és ezáltal egy egyenletes megfigyelhetetlen háttérrel alkotnak, ahogy ezt az 1. ábra szemlélteti. Ha egy elektronnal nagyobb energiát közlünk, mint a tiltott sáv, akkor az átjut a pozitív energiájú tartományba és úgy fog viselkedni, mint egy közönséges elektron, a helyén maradt "lyuk" pedig, a megmaradási törvények miatt, mint egy pozitív töltésű elektron. (Ez a jelenség azonos a párképződéssel, amely az 1,02 MeV-nél nagyobb energiájú gamma-fotonok és az atommag Coulomb-tere közötti kölcsönhatás eredménye.)

A pozitív energiával rendelkező elektron vissza is zuhanhat a lyukba, miközben energiája szétsugárzódik. (Ez az annihiláció.)

C. D. Anderson 1932-ben a kozmikus sugárzásban kimutatott a protonnál lényegesen kisebb tömegű pozitív töltésű részecskéket, és ily módon kísérletileg is igazolta Dirac elméletét a pozitronok létezéséről /3/.

1. táblázat

Töltés	$(e^- - e^+)/ e^- < 1,3 \times 10^{-7}$
Tömeg	$(m^- - m^+)/m^- < (1,01 \pm 1,85) \times 10^{-4}$
Mágneses momentum	$(\mu^- - \mu^+)/\mu^- < 1,2 \times 10^{-8}$
Giromágneses együttható	$(g^+ - g^-)/g^- \sim 1,0 \times 10^{-11}$

A pozitron töltése az elektronéval ellentétes előjelű, tehát pozitív, de a töltés mennyisége és szinte minden más tulajdonsága nagyon hasonló az elektronéhoz, amint ezt az 1. táblázat szemlélteti /4/.

A pozitron és az elektron annihilációs folyamatának a kiválasztási szabályok és a megmaradási törvények adnak keretet. Ezek szerint a pozitron--elektron pár spinszingulett állapotban 2γ -ra, spintriplett állapotban 3γ -ra bomlik legnagyobb valószínűséggel. A $2\gamma/3\gamma$ aránya 372. A γ -fotonok összenergiája $2m_0c^2 = 1,02$ MeV. A 2γ annihiláció esetén, az impulzusmegmaradás miatt, a fotonok haladási iránya 180° -os szöget zár be, ha az elektronnak és a pozitronnak az annihiláció pillanatában meglévő impulzusa zéró.

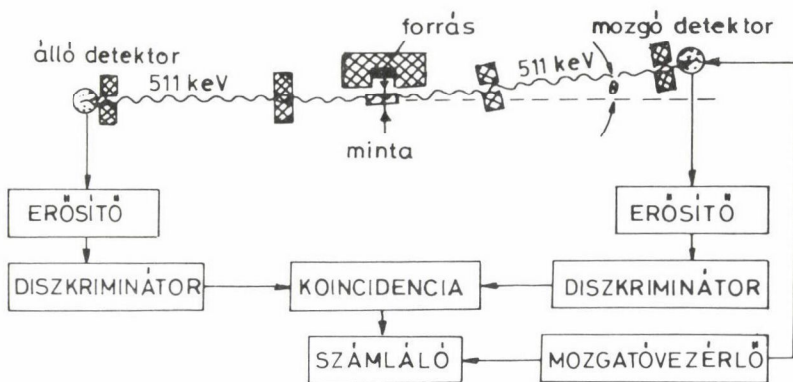
Méréstechnikák

Az annihilációban részt vevő elektronok impulzuseloszlása befolyásolja a 2γ annihiláció fotonjainak szögeloszlását és energiaeloszlását. (A pozitronok termikus energiája: $\sim 0,025$ eV, elhanyagolható az elektronok energiája mellett.) Ez azt jelenti, hogy a két gamma foton haladási iránya eltér a 180° -os szögtől. Ez az eltérés ($\Delta\theta$) néhány milliradiánt jelent, és az elektronok impulzusától (p), az impulzusmegmaradás alapján, a következő módon függ:

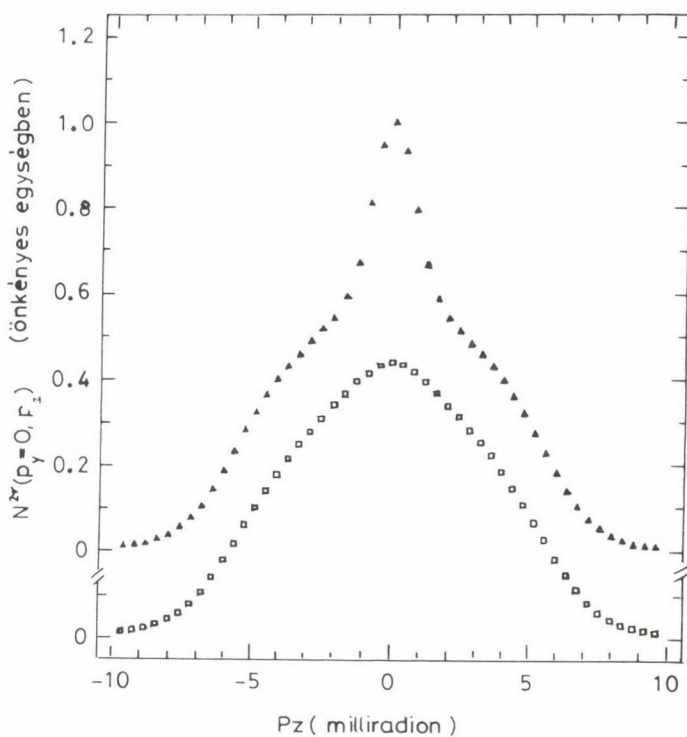
$$\Delta\theta \approx \frac{p_\perp}{m_0c}, \quad (2)$$

ahol p_\perp a fotonok mozgásirányára merőleges impulzuskomponens. A méréstechnikát a 2. ábra szemlélteti.

Ez a szögkorrelációs méréstechnika a fémfizikának egy fontos módszere, és például a vezetési elektronok Fermi felületének feltérképezésére kiválóan alkalmas. Természetesen a kémia számára is hasznosítható ez a mérési lehetőség. A 3. ábrán bemutatott mérés /5/ például jól szemlélteti, hogy a szilícium egykristályra tiszta argon atmoszférában vagy 12 at% H_2 -t tartalmazó atmoszférában felpárologatott kb. 100 μm vastag szilíciumréteg szögkorrelációs spektruma lényegesen eltér egymástól. Ez a mérés azt jelzi, hogy a H_2



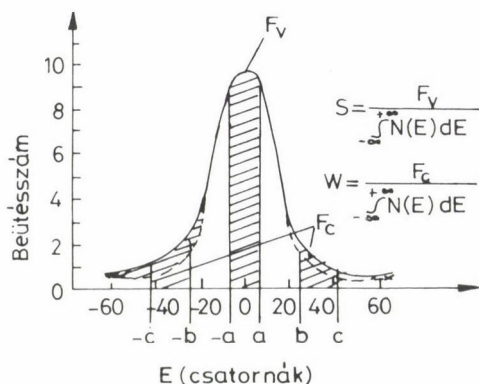
2. ábra. Hosszúrész-geometriájú 2γ -szögkorreláció mérésére szolgáló berendezés



3. ábra. Szilícium (□) és hidrogéntartalmú szilícium (▲) egykristályon végzett szögkorrelációs mérés



4. ábra. Annihilációs fotonok energiaeloszlásának (Doppler-kiszélesedésének) mérésére szolgáló berendezés (ADC = analóg-digitális konverter)



5. ábra. A Doppler-kiszélesedés meghatározásának módja

beépül a Si rétegbe és a H_2 környezetében végbemenő annihilációkban részt vevő elektronok impulzusa kisebb, következésképpen egy második "keskeny" komponenst eredményeznek. Ebben az esetben tehát mint kémiai analitikai módszer használható ez a technika a hidrogén kimutatására és koncentrációjának mérésére.

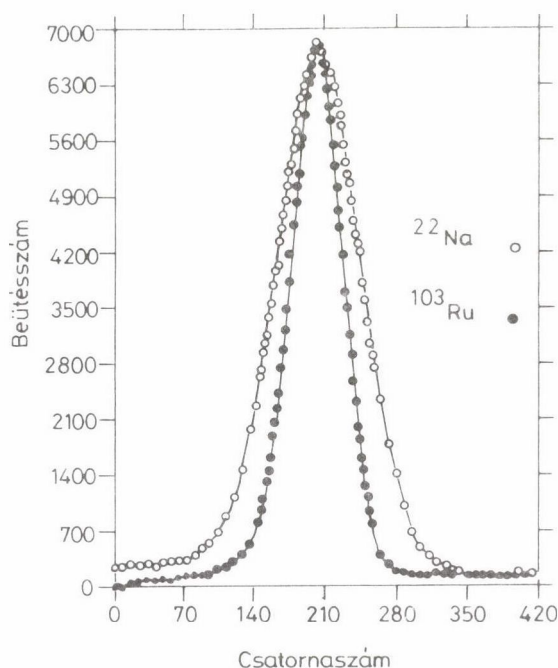
Az elektronok impulzusa, a Doppler-elv révén, a keletkezett gamma fotonok energiáját is megváltoztatja egy ΔE értékkel, amire az impulzus- és energiamegmaradás alapján számolva az adódik, hogy

$$\Delta E = \sqrt{2m_0c^2E_K}, \quad (3)$$

illetve jó közelítéssel:

$$\Delta E \approx 10^3 \sqrt{E_K} \text{ eV}, \quad (4)$$

ahol E_K az annihilációban részt vevő elektronok kötési energiája.



6. ábra. A ^{103}Ru 497 keV-es gamma vonalának és a grafitban lejátszódó annihiláció 511 keV-es fotócsúcsának összehasonlítása /6/

Valencia elektronok esetén E_k értéke néhány eV és törzselektronok esetén E_k nagyságrendje keV. Az előbbi esetben tehát ΔE értéke néhány keV, míg törzselektronokon lejátszódó annihiláció 100 keV-nél nagyobb kiszélesedést is okozhat.

A Doppler-kiszélesedés mérésére alkalmas, félvezető detektort használó berendezést a 4. ábra mutatja be. Egy mérés kiértékelésének a módját viszont az 5. ábra szemlélteti. Ebből kitűnik, hogy az energiaspektrum (fotócsúcs) kiszélesedését a haranggörbe középső területe (F_v) és a teljes terület ($\int_{-\infty}^{+\infty} N(E)dE$) aránya (S) alapján lehet definiálni és megadni.

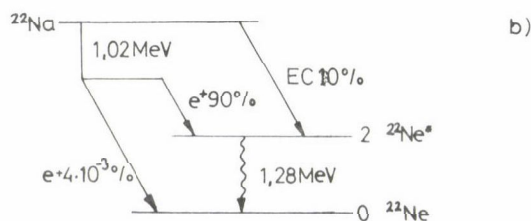
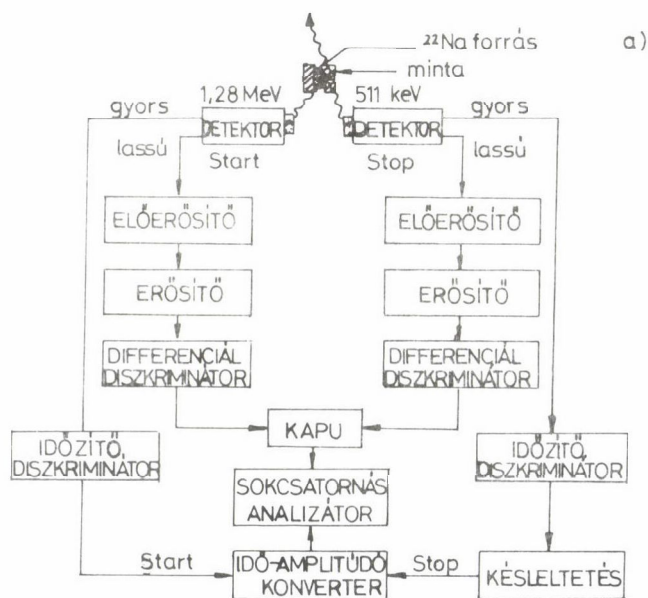
A pozitronannihilációs fotócsúcs kiszélesedését a 6. ábra is demonstrálja. Ezen jól látszik, hogy a ^{103}Ru 497 keV energiájú gamma fotonjai keskenyebb fotócsúcsot szolgáltatnak, mint a ^{22}Na által kibocsátott és a grafitban annihilálódott pozitronok /6/.

A fentiekből kitűnik, hogy a szögkorrelációs és a Doppler-kiszélesedés mérések információforrása hasonló.

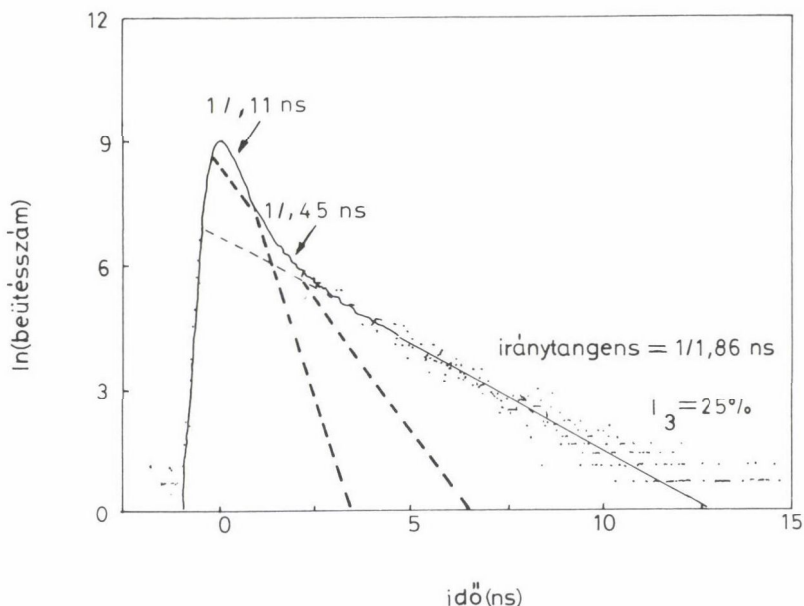
2. táblázat

Néhány pozitront sugárzó izotóp fontosabb jellemzője

Radioizotóp	e^+ részarány	$t_{1/2}$	$E_{\max} (e^+)$	Egyidejű γ
^{11}C	99%	20 perc	0,97 MeV	—
^{22}Na	90%	2,7 év	0,54 MeV	1,28 MeV
^{44}Ti	88%	47 év	1,47 MeV	1,16 MeV
^{57}Ni	46%	36 óra	0,40 MeV	1,4 MeV
^{58}Co	15%	71 nap	0,48 MeV	0,81 MeV
^{64}Cu	19%	12,8 óra	0,66 MeV	—
^{65}Zn	1,7%	245 nap	0,33 MeV	—
^{68}Ga	88%	275 nap	0,98 MeV	—



7. ábra. Lassú-gyors koincidencia típusú élettartam-spektrométer (a) és a ^{22}Na bomlási sémája (b) /7/



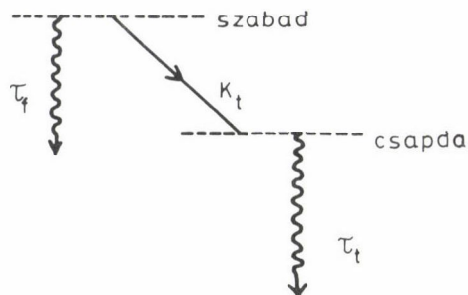
8. ábra. A vízben mért pozitronannihilációs élettartam spektrum

A harmadik fajta kísérleti lehetőség az élettartammérés. Ennél a mérés-technikánál azt a lehetőséget használjuk fel, hogy a pozitronokat emittáló radioaktív izotópok között vannak olyanok, amelyek a pozitronnal együtt és egy időben egy gamma fotont is kibocsátanak. A 2. táblázatból látszik, hogy ilyen például a ^{22}Na , amely egy 1,28 MeV energiájú gamma fotont is kisugároz. A pozitronnal együtt kibocsátott gamma fotont használjuk fel mint startjelet, és az annihilációból származó fotont mint stopjelet. Ily módon a pozitronok élettartamát, illetve élettartam-eloszlását tudjuk mérni a 7. ábrán vázlatosan bemutatott technikával.

A pozitronok tipikus élettartama 100 ps–100 ns intervallumba esik, ezért 10^5 – 10^6 Bq aktivitású sugárforrást használva a rendszerben egyszerre élő két pozitron valószínűsége meglehetősen kicsi. Így biztosítható, hogy a startjelet szolgáltató gamma foton és a stopjelet eredményező pozitron ugyanabból a nuklidból származzon.

Egy tipikus élettartam spektrumot a 8. ábra szemléltet. A görbét leíró exponenciálisok paraméterei a pozitron bomlási állandója: λ_i (ennek reciproka a közepes élettartam: τ_i) és a komponensek intenzitása: I_i .

$$N = \sum \lambda_i I_i e^{-\lambda_i t}. \quad (5)$$



9. ábra. A két állapotú csapda modell.

(τ_f és τ_t a közepes élettartam a szabad annihiláció és a csapdában történt annihiláció esetén és K_t a pozitron csapdába esésének valószínűsége.)

A pozitronok annihilációs sebessége az elektronsűrűségtől függ. Így kristályos anyagok hibahelyein (vakanciák, vakanciacsoportok, üregek, diszlokációk, szemcsehatárok), ahol az elektronsűrűség kisebb, a pozitronok élettartama hosszabb lesz. Az élettartam jellemző lesz a hibahely minőségére, az adott élettartam-komponens intenzitása pedig a hibahely koncentrációjára. A jelenséget szokás befogódásnak, csapdának is nevezni, és a folyamat sémáját a 9. ábra mutatja be /8/.

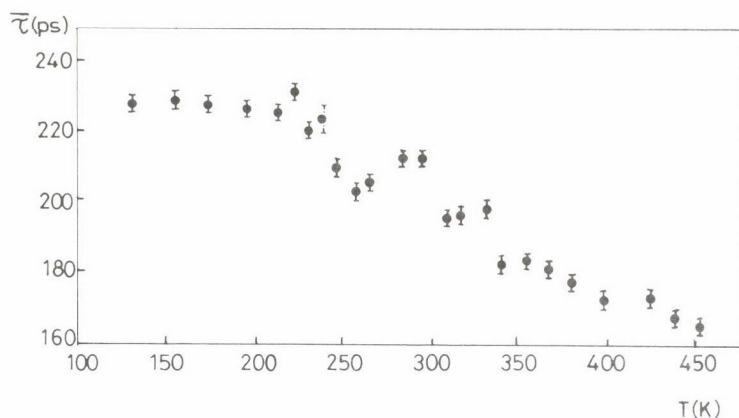
A csapda (trapping) modell alapján, egyfajta hibahelyet feltételezve, le lehet vezetni a befogódás sebességét /8/:

$$K_t = \frac{1}{\tau_f} \cdot \frac{\bar{\tau} - \tau_f}{\tau_t - \bar{\tau}}. \quad (6)$$

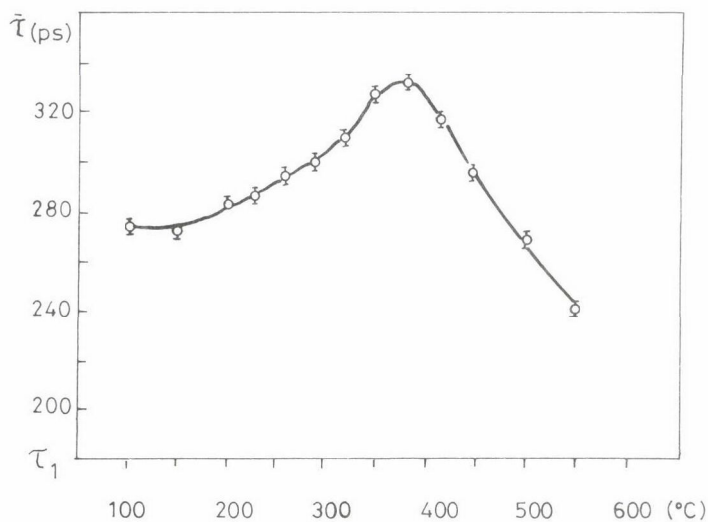
$\bar{\tau}$ a mért átlagos élettartam, és ennek dekomponálásából (vagy külön méréséből) nyerjük a szabad (τ_f) és a befogott pozitron élettartamát (τ_t). A τ_t alapján a hibahely minőségére (kvalitatív analízis) és K_t segítségével a hibahely koncentrációjára tudunk következtetni.

A 10. ábrán 823 K hőmérsékletről kvencselt alumíniumban mért élettartam változása látható a megeresztési hőmérséklet függvényében. A hőmérséklet emelésével egyre több vakancia kidiffundál a mintából, kevesebb lesz a csapda és kisebb a pozitronok élettartama /9/.

Ez a technika fontos eszköze a szilárdtest fizikának, de a kémia számára is hasznossá válik, ha például elektrokémiai módszerrel leválasztott nikkelréteget vizsgálunk. Ebben az esetben a 11. ábra tanúsága szerint a hőmérséklet emelésével a τ először nő, majd egy szélső érték elérése után csökkenni kezd /10/. Ennek magyarázata, hogy a nikkellel együtt a hidrogén is



10. ábra. A 823 K-ről kvencselt alumíniumban mért közepes élettartam a megeresztési hőmérséklet függvényében /9/



11. ábra. Elektrokémiai úton leválasztott nikkelen mért közepes pozitronélettartam a megeresztési hőmérséklet függvényében /10/

leválik az oldatból, és a protonok és H_2 molekulák elfoglalják a hibahelyeket, a pozitronok csapdáit, majd a hőmérséklet emelésével, a hidrogén kidiffundálása után ismét szabaddá válnak a pozitroncsapdák, tehát az élettartam nő, illetve a hőmérséklet további emelésével a hibahelyek száma is csökken, és ez csökkenti τ értékét /11/.

A mérések alapján és a trapping modell segítségével lehetővé vált a nikkellel levált hidrogén koncentrációjának becslése és a hidrogén-vakancia kötési energiájának meghatározása:

$$E_k = 0,44 \pm 0,04 \text{ eV} \quad /11/.$$

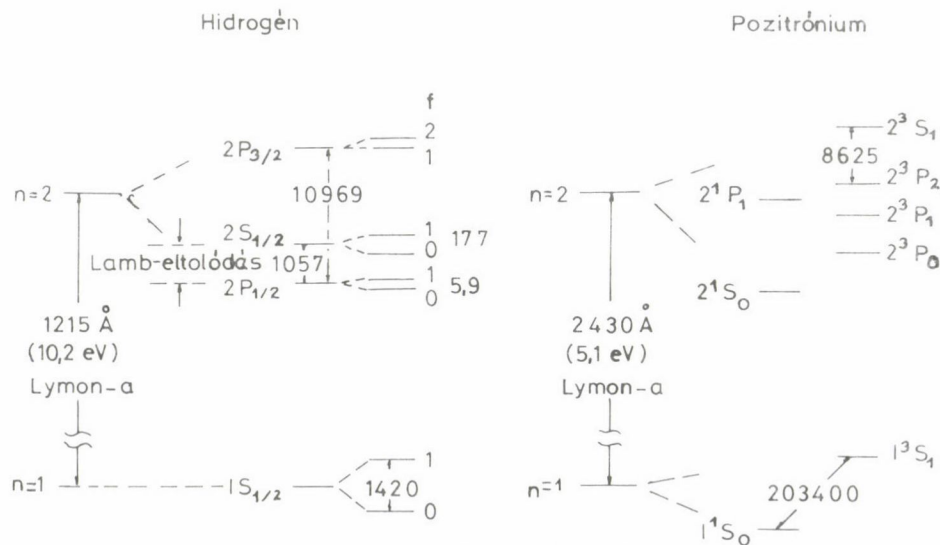
A pozitronium (Ps)

A pozitron és az elektron atomképző képességét Mohorovicic jósolta meg 1934-ben /12/. A pozitronium elnevezés Ruarktól származik /13/, és ennek a könnyű atomnak a létezését Deutsch bizonyította 1951-ben /14/. A Ps jelölést McGervey és De Benedetti /15/ vezette be.

A kétféle (szingulett és triplett) Ps fontosabb tulajdonságait és a hidrogénnel összehasonlított hiperfinom szerkezetét a 12. ábra mutatja.

(a)	Orto-Ps (triplett)	Para-Ps (szingulett)
$S =$	1	0
$m =$	1, 0, -1	0
$\tau =$	$1,4 \times 10^{-7} \text{ s}$	$1,25 \times 10^{-10} \text{ s}$

(b)



12. ábra. A Ps fontosabb tulajdonságai (a) és a Ps és hidrogén $n = 1$ és $n = 2$ nivóinak hiperfinom szerkezete (b)

A pozitronium képződésének valószínűsége gázokban nagy ($> 50\%$), folyadékokban közepes (például vízben $\sim 25\%$) és szilárd anyagokban kicsi, és csak akkor lehetséges, ha a pozitroniumképződés rendelkezésére áll megfelelő szabad térfogat.

A Ps képződésének leírására különböző szerzők által javasolt mechanizmusok találhatók az irodalomban. A gázokban képződő Ps mechanizmusára Ore javasolt egy jól használható modellt /16/. Eszerint a Ps képződés akkor megy végbe nagy valószínűséggel, amikor a pozitron energiája csak kis mértékben haladja meg azt az energiát, amire ahhoz van szüksége, hogy egy atom vagy molekula ionizációja révén egy elektront leszakítson. Itt figyelembe kell venni mint energiaforrást a pozitroniumképződésnél felszabaduló $6,8 \text{ eV}$ -ot, ami az elektron és pozitron közötti kötési energia.

A folyadékokban a Mogensen-féle nyom-modell használata előnyös /17/. Ezen elképzelés szerint a közegben mozgó pozitron egy, a nyomában lévő szabad elektronnal képezi a pozitroniumatomot.

A Ps annihilációs folyamatát az elektromágneses kölcsönhatás CP-invarianciájából eredő általános kiválasztási szabály határozza meg /7/:

$$(-1)^{l+S} = (-1)^n, \quad (7)$$

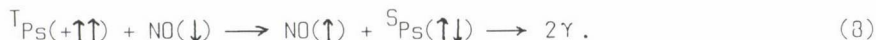
ahol l és S a Ps adott állapotának pályaimpulzus-momentuma és teljes spinje, n pedig az annihilációs fotonok száma. Ebből következik, hogy alapállapotban a szingulett Ps 2γ -t, a triplett pedig 3γ -t eredményez.

Az o-Ps élettartama elég hosszú ahhoz, hogy kölcsönhatásait is megfigyelhessük /18/. A három legfontosabb kölcsönhatás a "pick-off", az orto-pára konverzió és a kémiai reakciók.

1. A legáltalánosabb kölcsönhatás, amely minden anyagban fellép, az ún. "pick-off" kölcsönhatás. Ennek lényege az, hogy a triplett állapotban levő pozitroniumatom pozitronja nem a vele kötött állapotban levő "saját" elektronjával annihilálódik, hanem a közeg molekuláival való ütközés közben az ütköző molekula valamelyik vele ellentétes spinhelyzetű elektronjával, 2γ -annihilációval. A kölcsönhatás eredményeként az orto-pozitronium élettartama megrövidül, bár a saját elektron árnyékoló hatása miatt nem annyira, mintha szabad annihilációban semmisült volna meg. A "pick-off" kölcsönhatás különösen kondenzált fázisban jelentős mértékű, és erősen függ a rendszer moláris sűrűségétől.

2. A pozitronium kölcsönhatásainak a másik fontos típusa az ún. orto-pára konverzió. Erre akkor kerülhet sor, ha a közeg páratlan elektront tar-

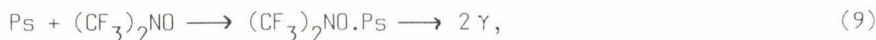
talmazó paramágneses részecskéket tartalmaz. Ilyen részecskékkel való ütközéskor a páratlan elektronok spinrelaxációja által keltett lokális mágneses tér irányváltozásának hatására az ortopozitróniumban párhuzamos helyzetben levő elektron iránya megfordul. A folyamat eredményeként létrejövő parapozitrónium azután — élettartamának megfelelően — gyorsan annihilálódik. Így ez a hatás is a pozitronium élettartamának csökkenéséhez vezet. A viszonyokat a következő séma szemlélteti (a függőleges nyilak a spinmomentumok irányát jelzik):



Konvertorként általában szabad gyökök vagy az átmeneti fémek páratlan elektront, illetve elektronokat tartalmazó kationjai jönnek általában számításba. A konverterok erőssége és a bennük levő páratlan elektronok száma között nem található szoros összefüggés.

3. A pozitronium kémiai jellegű reakciói alkotják a kölcsönhatások harmadik és kémiai szempontból legfontosabb csoportját. A pozitronium kémiai reakcióinak főbb típusait a következő konkrét példák szemléltetik:

a) addíciós reakciók:



b) szubsztitúciós reakciók:



c) oxidációs reakciók:

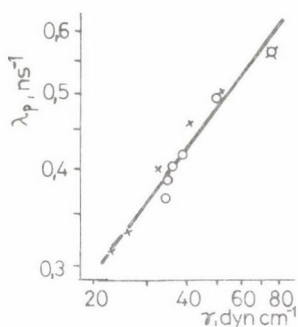


Pozitróniumkémia

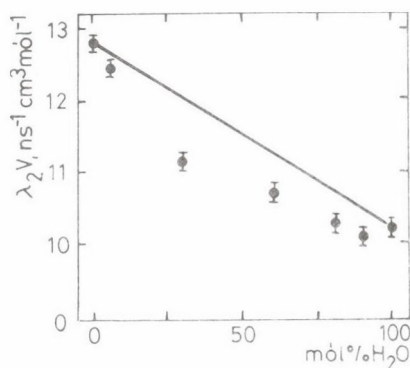
A következőkben a pozitroniumkémia néhány, kiragadott példáját mutatom be.

Pick-off annihiláció folyadékokban

Ha o-Ps képződik folyadékokban, akkor élettartamát leggyakrabban a "pick-off" kölcsönhatás csökkenti. A pozitroniumatom "pick off" bomlási állandójának leírására Tao javasolt egy empirikus összefüggést /19/:



13. ábra. A pick-off kioltás sebessége (λ_p) metanol-víz (x) és dioxán-víz (o) elegyekben a felületi feszültség (γ) függvényében



14. ábra. A pick-off kioltás sebességi állandója (λ_2) és a móltérfogat (V) szorzata metanol-víz elegyekben a víztartalom függvényében

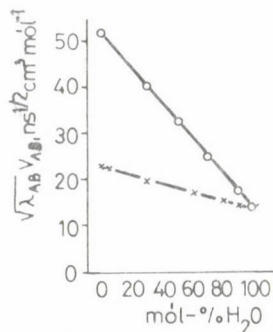
$$\lambda_p / \text{ns}^{-1} = \kappa (\gamma / \text{Nm}^{-1})^\alpha, \quad (12)$$

ahol $\kappa \approx 1,929$ és $\alpha \approx 0,5$. (A κ és α értéke hasonló szerkezetű anyagok esetén állandó.)

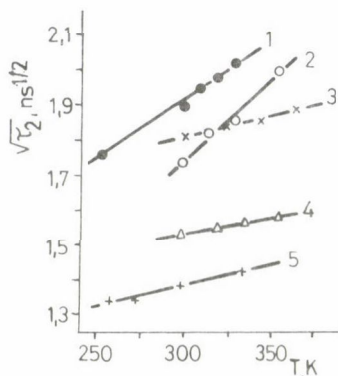
A bomlási állandó függése a felületi feszültségtől (γ) az úgynevezett buborékmodell alapján értelmezhető, amely feltételezi, hogy a pozitronium életterét a buborék jelenti a folyadékban /20, 21/.

A bomlási állandó függése a felületi feszültségtől akkor is követi a Tao-egyenletet, ha folyadékelegekről van szó, amint az jól látszik a 13. ábrán /22/.

Kísérlet történt arra is, hogy az elegyekre vonatkozó pozitroniumbomlási állandót az elegykomponensek λ értékéből állítsák elő /23/. Ehhez feltéte-



15. ábra. A $\sqrt{\lambda_{AB} V_{AB}}$ -szorzat az elegyösszetétel függvényében metanol-víz (x) és dioxán-víz (o) elegyekben



16. ábra. A pick-off élettartam hőmérsékletfüggése folyadékokban. 1 – oktán, 2 – jódbenzol, 3 – tridekán, 4 – anilin, 5 – glicerín

lezték, hogy az elegy "pick-off" annihilációs hatáskeresztmetszete a móltört súlyozásával állítható elő a komponensek ilyen paramétereiből.

Kétkomponensű elegy esetén:

$$\lambda_{AB} V_{AB} = x_A \lambda_A V_A + x_B \lambda_B V_B, \quad (13)$$

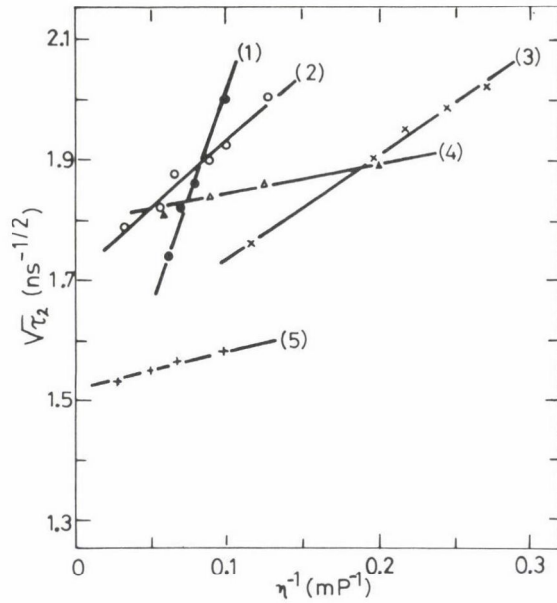
ahol V a móltérfogat és x a móltört.

A 14. ábra jelzi, hogy ez a módszer csak durva közelítést tesz lehetővé.

Ismeretes, hogy a Sugden által definiált parachor:

$$P = V \gamma^{1/4} \quad (14)$$

az összetett anyagok igen széles körében additív paraméternek bizonyult. Így összehasonlítva a (12) és (14) egyenletet, arra lehetett gondolni, hogy a



17. ábra. A folyadékokban "pick-off" annihilációval bomló o-Ps élettartama a folyadék viszkozitásának függvényében

$$V_{\lambda}^{1/2} = V_{\kappa}^{1/2} \gamma^{1/4} \quad (15)$$

szerinti additivitás jobban leírja a folyadékelegyek viselkedését /22/. A 15. ábrán látható két mérőssorozat sejtésünket igazolta.

A móltérfogat hőmérsékletfüggésén keresztül kapcsolatot tudunk teremteni a hőmérséklet és λ_p között is /22/.

$$\frac{1}{\lambda_p} = \tau_p = K \left(1 + \frac{\beta T}{V_0} \right)^2, \quad (16)$$

ahol K állandó, β a tágulási együttható és V_0 a nulla fokra vonatkoztatott móltérfogat.

Számításainkat a mérési eredmények szépen igazolták (16. ábra).

Lineáris kapcsolat vezethető le τ_p és a viszkozitás között is:

$$\sqrt{\tau_p} = A + B \eta^{-1}, \quad (17)$$

ahol A és B állandó. A mérések ezt a korrelációt is igazolták (17. ábra).

A pozitronium a porózus anyagokban

A nagy fajlagos felületű anyagok, mint például a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gyakran nyernek alkalmazást mint katalizátorhordozók. A hordozós katalizátorok egyik fontos jellemzője a borítottság mértéke.

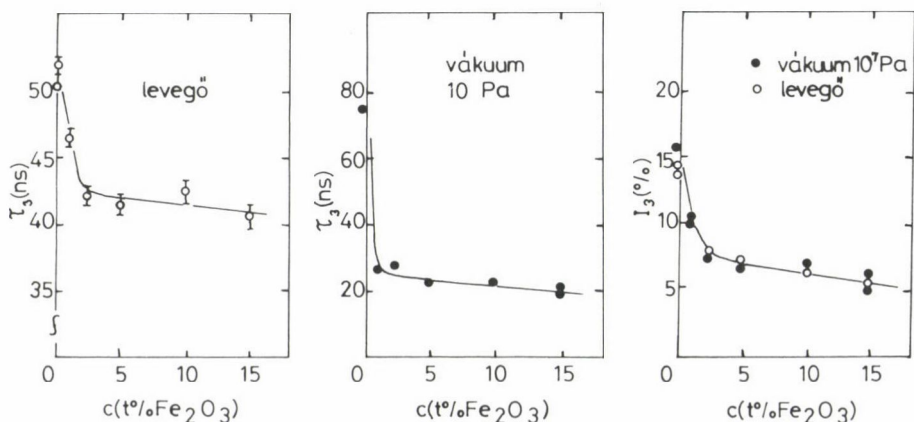
A következő példával azt kívánom bemutatni, hogy az o-Ps élettartamának mérése révén hogyan nyerhetünk ilyen irányú információt.

A 18. ábra alapján megállapítható, hogy az általunk használt $200\text{ m}^2/\text{g}$ fajlagos felületű $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -ban a pozitronok 15%-a képez orto-pozitronium-atomot, és ezek igen hosszú ideig, 76 ns-ig élnek az alumíniumoxid üregeiben, vákuumban. Ha levegőn végezzük a mérést, az o-Ps atomok átlagos élettartama 52 ns lesz /24/.

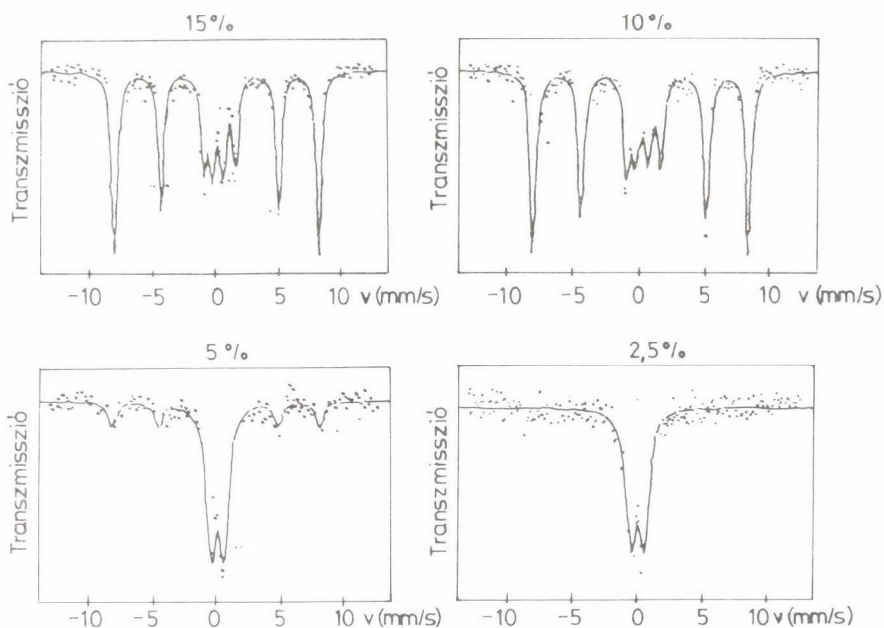
Ha a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -at $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -tal impregnáljuk és 500°C -on kalcináljuk, akkor $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ -hoz jutunk.

A 18. ábra mutatja, hogy az o-Ps élettartama és képződési valószínűsége erősen csökken ~ 2 tömeg% Fe_2O_3 koncentrációig, ami után ez a csökkenés már csekély mértékű. Ezt a mérési eredményt úgy lehetett értelmezni, hogy a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ borítottsága már telítődik $\sim 2\text{ t}\%$ Fe_2O_3 -nál.

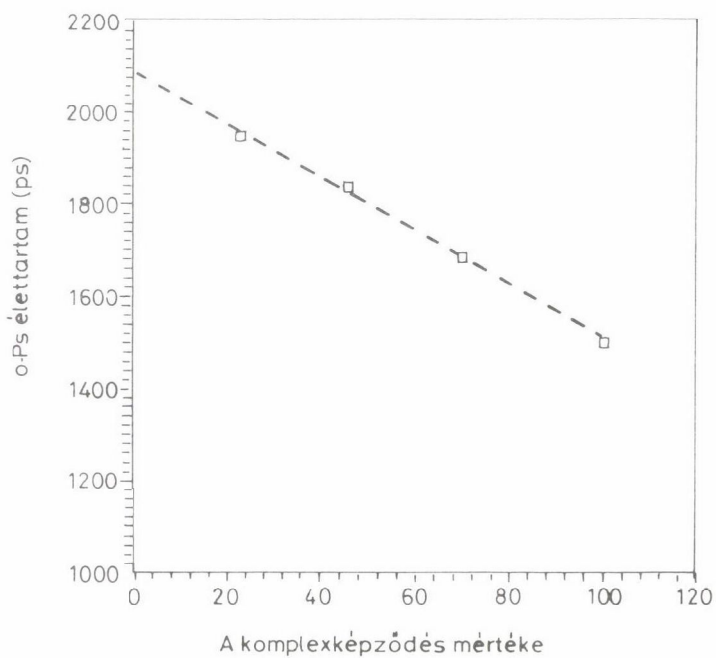
A 19. ábrán bemutatott Mössbauer-spektrumok alapján láthatjuk, hogy a $2,5\text{ t}\%$ Fe_2O_3 esetén csak egy paramágneses dublett jelenik meg, de ennél nagyobb Fe_2O_3 koncentrációknál egy mágneses szextett is látszik a spektrumokon, ami az önálló Fe_2O_3 fázist reprezentálja. Az alacsony (80 K) hőmérsékleten felvett spektrumok segítségével még azt is megállapíthatjuk, hogy még $2,5\text{ t}\%$ Fe_2O_3 tartalom esetén is a vasoxid egy kis része szuperparamág-



18. ábra. O-Ps élettartama és intenzitása az Fe_2O_3 koncentráció függvényében



19. ábra. Különböző Fe_2O_3 koncentrációjú $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ minták Mössbauer-spektrumai szobahőmérsékleten



20. ábra. Az o-Ps élettartama a β -ciklodextrin-toluol komplexben, a komplexképződés mértékének függvényében

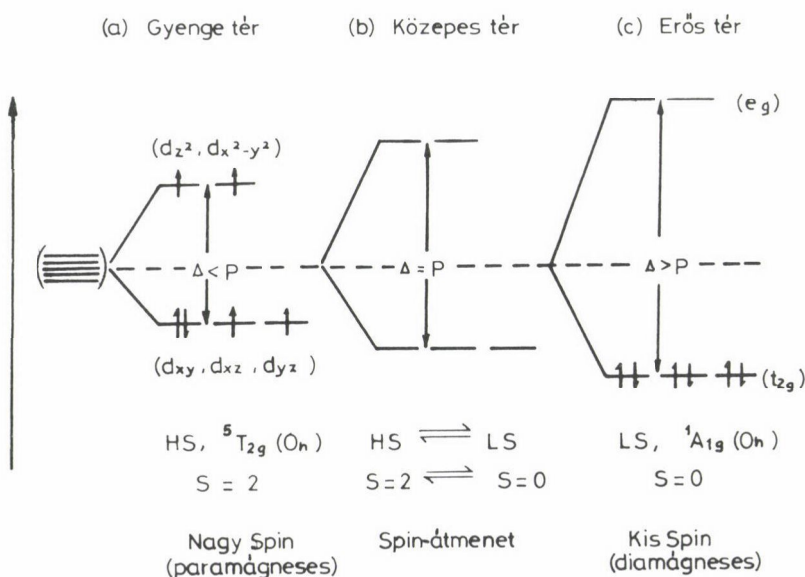
neses kis szemcséket alkot, tehát a ténylegesen az Al_2O_3 felületén lévő Fe_2O_3 ennél kevesebb.

A pásztázó elektronmikroszkópos mérés alapján a teljes borítottság értéke $\sim 1,5$ t%-nak adódott /24/.

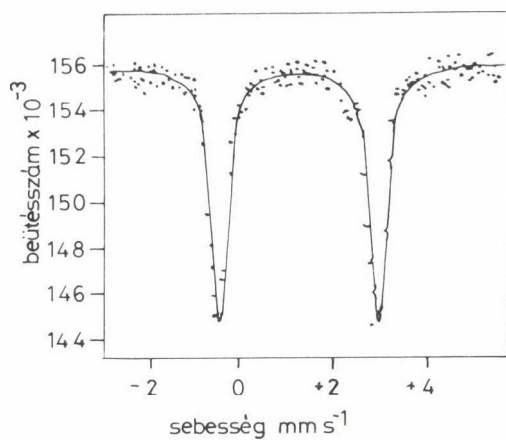
A pozitroniumkémia egy másik ilyen irányú alkalmazását demonstrálja az a méréssorozat, amikor az üres, illetve részben vagy teljesen komplexbe vitt ciklodextrinben mérjük az o-Ps élettartamát /25/. A 20. ábra mutatja, hogy az üres β -ciklodextrinben, vákuumban 2,1 ns-ig él az o-Ps, majd, ha toluollal komplexet képez, akkor a normális komplex-koncentráció növekedésével folyamatosan csökken az átlagos élettartam. A csak β -ciklodextrin-toluol komplexet tartalmazó mintában az élettartam 1,5 ns. Ez a módszer tehát alkalmas a ciklodextrin komplexképződésének követésére.

A spinállapot hatása az orto-pára konverzióra

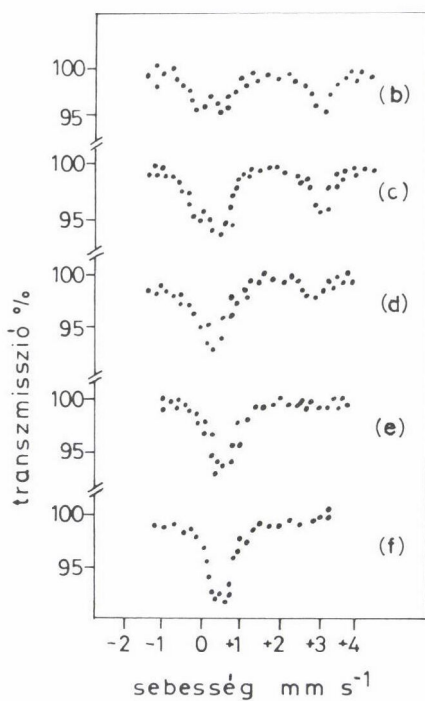
Az átmeneti fémionok spinállapotát a ligandumok által létrehozott kristálytérerősség (Δ) határozza meg. Ha Δ nagyobb, mint a spinpárosítási energia (P), akkor az átmenetifém-ion kis spinszámú, ellenkező esetben nagy spinszámú elektronszerkezettel fog rendelkezni. Az oktaédres vas(II) koordinációs vegyületek esetén az elektronok energiadiagramját a 21. ábra szemlélteti.



21. ábra. Oktaédres vas(II) koordinációs vegyület energiadiagramja



(a)



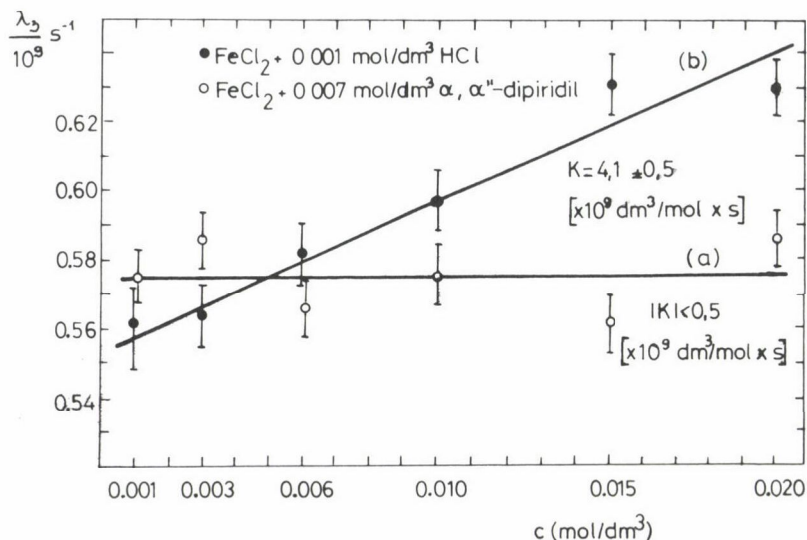
22. ábra. Megfagyasztott vas(II)-klorid vizes oldatainak Mössbauer-spektrumai cseppfolyós nitrogén hőmérsékleten, az oldathoz adott 2,2'-bipiridil koncentráció függvényében. A 2,2'-dipiridil/ FeCl_2 molarány értékei: a) 0; b) 0,75; c) 1,51; d) 2,40; e) 3,01; f) 3,6

A 22. ábrán bemutatott Mössbauer-spektrumok mutatják, hogy vas(II)-klorid vizes oldatához 2,2'-dipiridolt adagolva kis spinű $[\text{Fe}(\text{2,2'-dipiridil})_3]^{2+}$ koordinációs ion keletkezik [26]. A kis spinszámú elektronszerkezet szimmetriája nagyobb, és ez csökkenti az atommag helyén az elektromos térgradiens értékét, tehát a kvadrupólus felhasadás is kisebb lesz.

Ha vas(II)-klorid vizes oldatában mérjük az orto-pozitronium közepes élettartamát vagy ennek reciprokát, a bomlási állandót, akkor azt találjuk, hogy a FeCl_2 koncentrációjának növekedésével nő a bomlási állandó (λ_3). Ez azzal magyarázható, hogy a tiszta vízben az o-Ps--víz kölcsönhatás a "pick-off" mechanizmuson keresztül érvényesül, majd a vas(II)-ionok adagolása után a nagy spinű Fe^{II} -ion párosítatlan elektronjainak spinrelaxációja által keltett lokális mágneses tér irányváltozása megváltoztatja az o-Ps elektronjának spinirányát: orto-pára konverziót hoz létre. Ez a hatás növeli az o-Ps bomlási állandóját, hiszen a p-Ps időtartama rövidebb, mint az o-Ps-é. A vas(II)-ionok koncentrációja a következő módon változtatja az o-Ps bomlási állandóját:

$$\lambda_{\text{o-Ps}} = \lambda_0 + Kc, \quad (17)$$

ahol λ_0 a tiszta vízben mérhető bomlási állandó, c a vasklorid koncentrációja és K az o-Ps--vas(II) kölcsönhatás sebességi állandója.



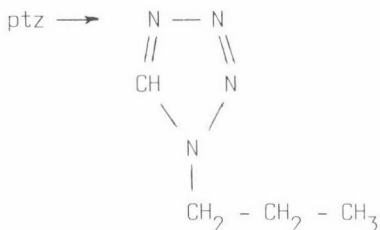
23. ábra. Az o-Ps bomlási állandójának függése a FeCl_2 koncentrációjától vizes oldatban 0,07 mol/dm³ 2,2'-dipiridil jelenlétében (a) és tiszta vízben (b)

Ha 2,2'-dipiridil hozzáadásával a nagy spinszámú vas(II)-ionokat kis spinű állapotba visszük, az o-Ps--vas(II) kölcsönhatás megszűnik. A mérési eredményeket a 23. ábra mutatja be /27/.

Ha a kristálytélerősség összemérhető a spinpárosítási energiával: $\Delta \approx P$, akkor a hőmérséklettől függ, hogy az átmenetifém-ion nagy vagy kis spinű állapotban van-e jelen.

A hőmérsékletváltozás hatására bekövetkező spinátmeneteket szilárd fázisban lehet tanulmányozni. Szilárd anyagokban viszont a hibahelyek és a szemcsehatárok intenzíven befolyásolják a Ps élettartamát, és ez a hatás elfedheti a kémiai szerkezetváltozás (spin-átmenet) befolyását az o-Ps élettartamára /28/.

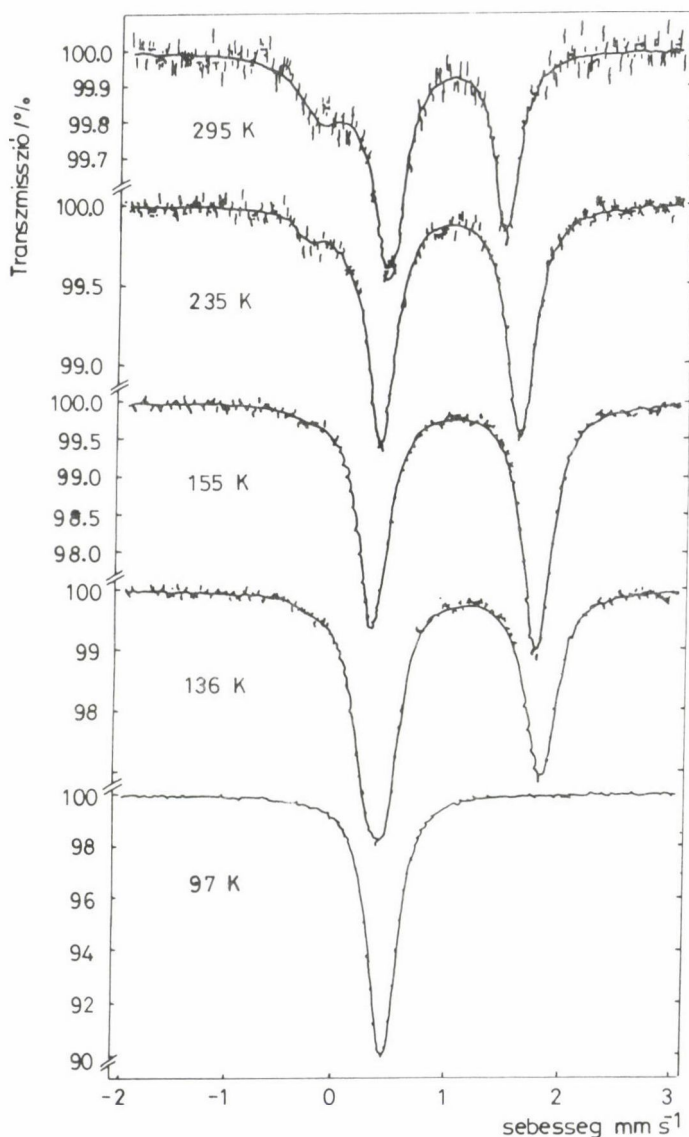
Az utóbbi időben elvégzett méréssorozathoz olyan modellanyagot választottunk, amelyből egykristály készíthető és ~ 130 K-nél változtatja spin-állapotát (spin crossover) és kristályszerkezetét. 130 K fölött nagy spinű és romboéderes, alatta kis spinű és triklin szerkezetű. Ez az anyag a vas(II)—propiltetrazol-bortetrafluorid: $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]/(\text{BF}_4)_2$.



Az Fe^{II} -ion részben vagy teljesen Zn^{II} -re is cserélhető. A csak Zn^{II} -t tartalmazó anyag a teljes hőmérséklettartományban kis spinű (a Zn $3d^{10}$ pályája telített) és romboéderes szerkezetű.

Több párhuzamos módszer (Mössbauer-spektroszkópia, mágneses szuszceptibilitás és távoli infravörös spektroszkópia) azt mutatta, hogy a $[\text{Fe}(\text{ptz})_6]/(\text{BF}_4)_2$ egykristályban a spinátmenet 128 K-nél következik be a hűtés és 134 K-nél a melegítés során /29/. A Mössbauer-spektrumok hőmérsékletfüggését a 24. ábra mutatja be. A röntgendiffrakciós mérések azt igazolták, hogy a spinátmenettel párhuzamosan és reverzibilisen zajlik a romboéderes--triklin fázisátalakulás is /30/. Ha több mint 60% vasat cinkre cserélünk, akkor a romboéderes fázis nem alakítható trikliné.

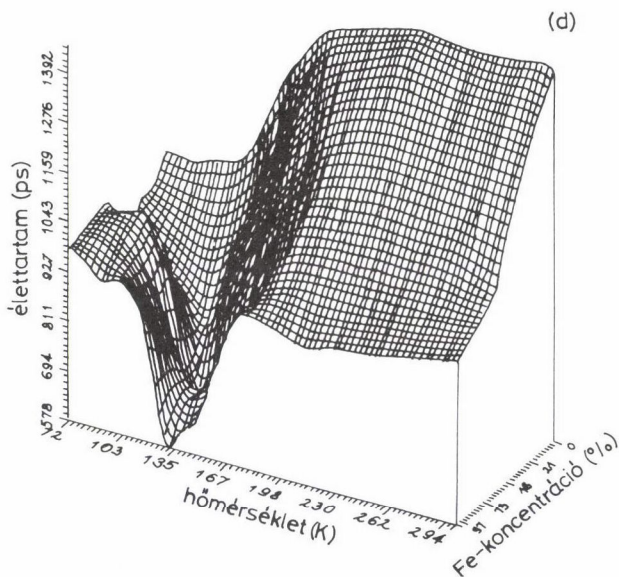
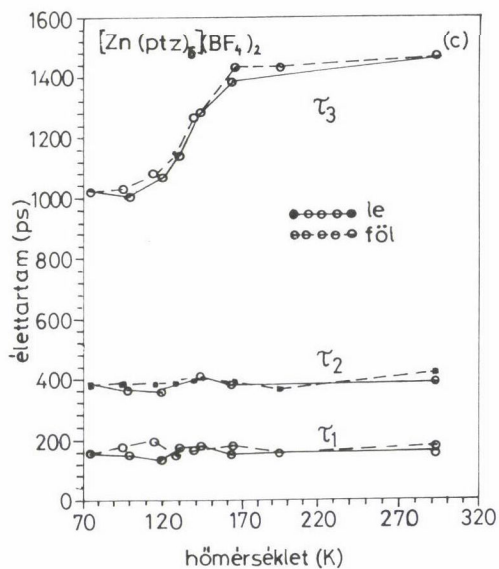
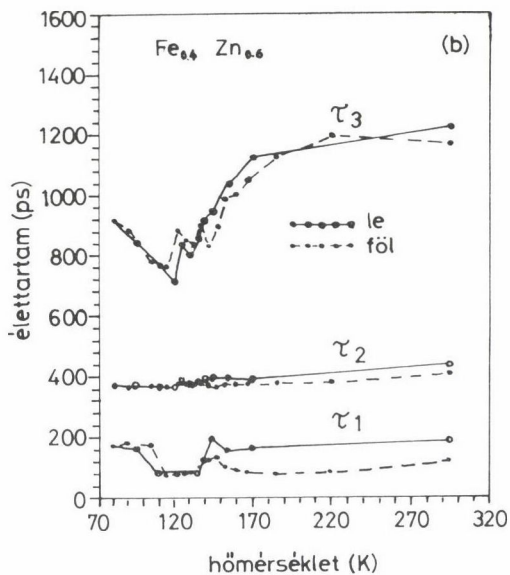
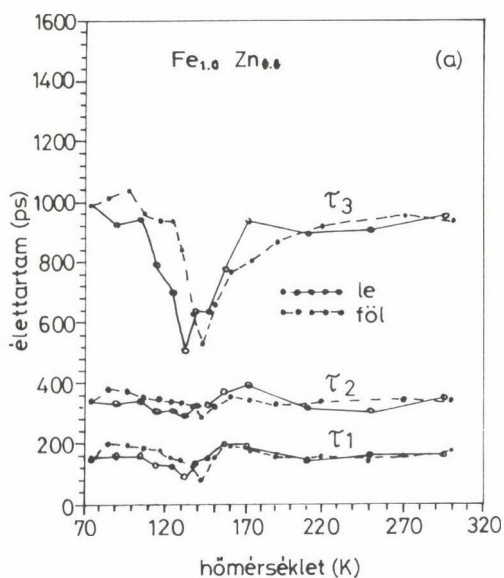
Az o-Ps közepes élettartamát bemutató 25/a. ábrán jól látszik, hogy a nagy spin \rightarrow kis spin átmenet után a τ_3 ugrásszerűen, ~ 500 ps-mal megnő, illetve melegítésre ugyanennyit csökken, a többi módszerrel megegyező hisz-



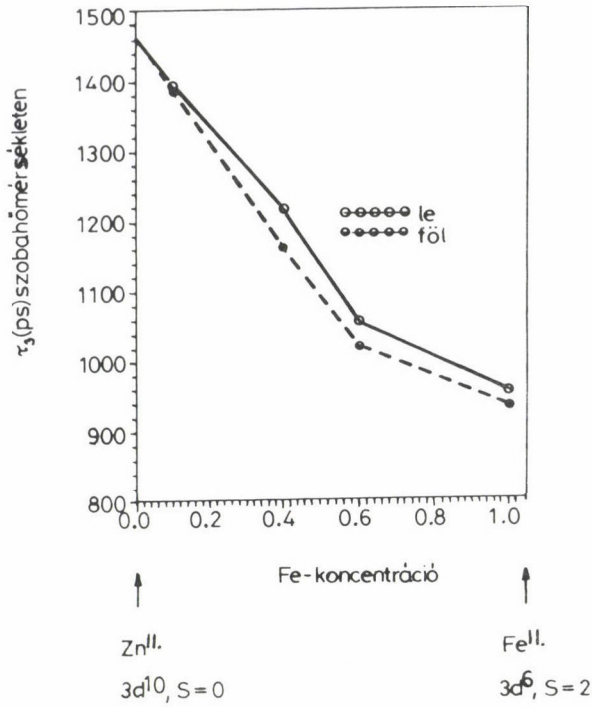
24. ábra. A $\text{Fe}(\text{ptz})_6/(\text{BF}_4)_2$ különböző hőmérsékleten mért Mössbauer-spektrumai

terézist mutatva [31]. Ez a mérési eredmény jól értelmezhető azzal, hogy az $S = 2 \rightarrow S = 0$ spinátmenet kikapcsolja az o-Ps egyik kölcsönhatási formáját, az orto-para konverziót, és ez növeli az o-Ps élettartamát.

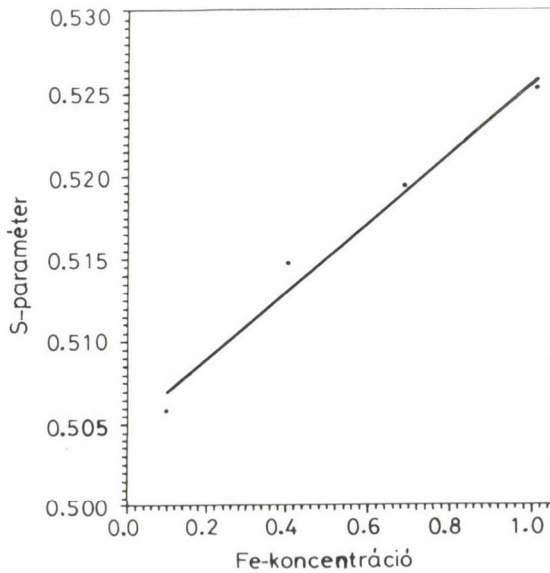
A 130 K alatti hőmérsékleten megfigyelhető τ_3 növekedés nagyságát csökkenthetjük a $\text{Fe}^{\text{II}} \rightarrow \text{Zn}^{\text{II}}$ fokozatos cseréjével, hiszen a $3d^{10}$ konfigurációjú Zn^{II} -ben nincs spinátmenet (lásd 25/b. és 25/c. ábrát). Sőt, a kis spinszámú



25. ábra. A $\text{Fe}_x\text{Zn}_{(1-x)}(\text{ptz})_6/(\text{BF}_4)_2$ -ben mérhető pozitron-élettartamok a hőmérséklet függvényében. A τ_3 az o-Ps átlagos élettartama.
a) $x = 1$; b) $x = 0,4$; c) $x = 0$; d) kétdimenziós ábrázolás



26. ábra. Az o-Ps közepes élettartamának függése a Fe^{II}-Zn^{II} arányától szobahőmérsékleten



27. ábra. A Doppler-mérés S paraméterének függése a Fe^{II}-Zn^{II} arányától

Zn^{II} koncentrációjának növekedésével már szobahőmérsékleten is növelni lehet τ_3 értékét, az orto-para konverzió fokozatos kikapcsolásával (26. ábra).

Az orto-para konverzió jelenségét a 0,51 MeV-es fotócsúcs Doppler-kiszélesedésével vagy -keskenyedésével is lehet bizonyítani. A 27. ábra szerint ugyanis a Zn koncentráció növekedésével csökken a fotócsúcs keskeny komponense, az S paramétere. Az orto-para konverzió ugyanis növeli azon annihilációk számát, amelyek a p-Ps elektronjai és pozitronjai között játszódnak le. Másrészt viszont a p-Ps elektronjának momentuma kisebb, mint azon molekulákban lévő elektronoké, amelyek a "pick-off" annihilációban vesznek részt. Ily módon, miközben az orto-para konverzió növeli a p-Ps atomok számát, a 0,51 MeV-es fotócsúcs keskeny komponensének részarányát is növeli.

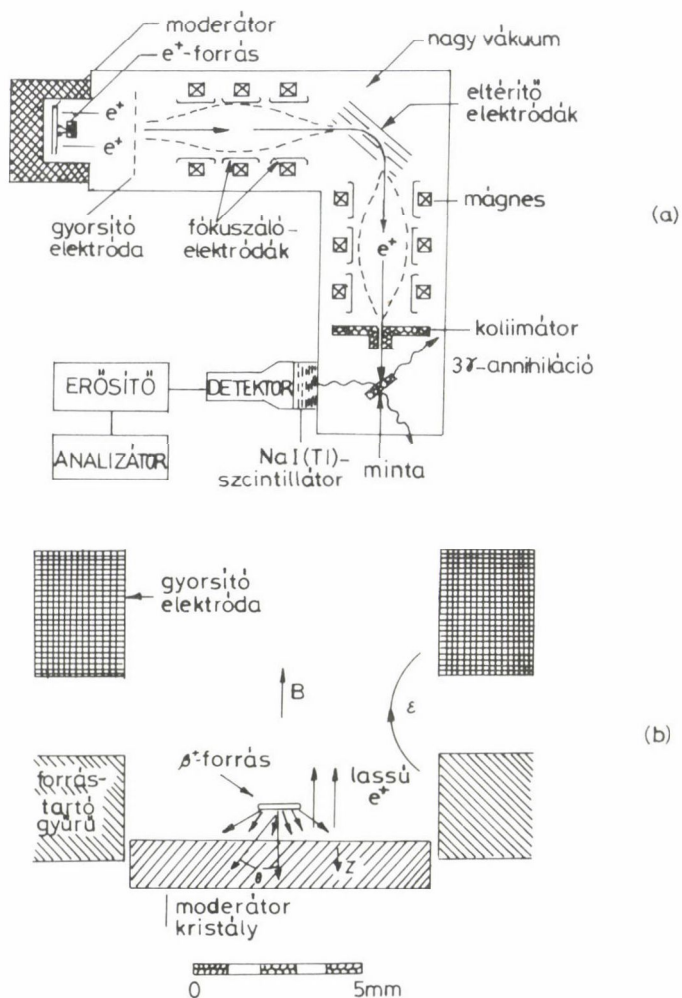
Az élettartam spektrumokat megismerve nagyon érdekes jelenséget láthatunk: a $\sim 170\text{ K} - \sim 130\text{ K}$ hőmérséklettartományban ugyanis a τ_3 igen intenzíven csökken, és ez a lépcső még a $[\text{Zn}(\text{ptz})_6]/(\text{BF}_4)_2$ esetén is megmarad, amikor már a spinátmenet vagy a romboéderes-triklin fázisátmenet is kizárt. Ebben az anyagban a röntgendiffrakciós [32] és a mikrokolorimetriás mérések [33] nem tudtak szerkezetváltozást jelezni ebben a hőmérséklettartományban. Ezzel szemben az o-Ps közepes élettartamának változása olyan pregnáns a $170\text{ K} - 130\text{ K}$ tartományban, amely egyértelműen jelzi, hogy ebben az anyagban is van szerkezetváltozás.

Az újabban elvégzett proton-mágneses rezonancia mérések [34] szintén jelzik a pozitroniumkémiával felfedezett szerkezetváltozás tényét. Ennek az átalakulásnak a részletes interpretációjára csak a közeljövőben tervezett egykristály röntgendiffrakciós mérések elvégzése után leszünk képesek.

Felületvizsgálat pozitronokkal

A leggyakrabban használt sugárforrás a ^{22}Na és az ^{58}Co által kibocsátott pozitronok energiája, 540 keV, illetve 480 keV. Ezek mintegy $200\text{--}300\text{ mg/cm}^2$ felületi sűrűségben nyelődnek el, vagyis néhány mm mélységig tudnak az anyagba behatolni (az anyag sűrűségétől függően). Ez azt jelenti, hogy ilyen mélységből származik a PAS által szolgáltatott információ.

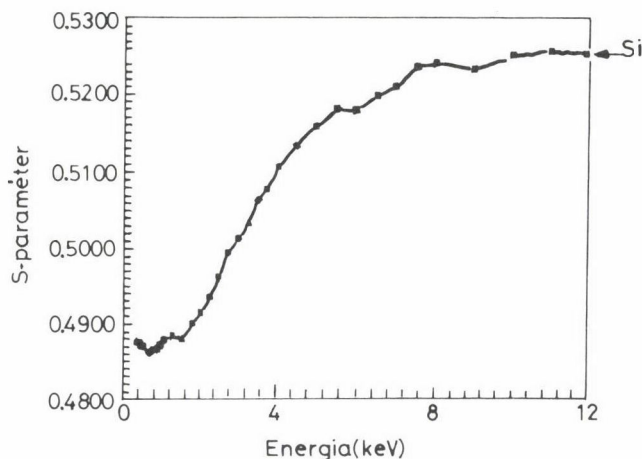
A pozitronokat, a vizsgált mintába való behatolás előtt, lassítani is lehet tetszőleges kinetikus energiára. Ez úgy történik, hogy egy moderátorban, szórási geometriában, néhány eV mozgási energiára lelassítjuk a pozitronokat, majd a moderátorból kidifundált lassú pozitronokat elektródákkal és mágnesekkel a megfelelő energiára és helyre gyorsítjuk, illetve irányítjuk a 28. ábra szerint. Moderátornak gyakran használnak rézegykristályt,



28. ábra. Lassú pozitronnyalábot előállító és használó berendezés (a).
A moderátor kinagyítva is látható (b)

melynek (111) felületére egyharmad monorétegként visznek fel /35/. A rézbe juttatott pozitronoknak kb. ezredrészét lehet visszanyerni mint lassú pozitront.

A lassú pozitronokkal tetszés szerinti vékony felületi rétegekről nyerhetünk pozitronannihilációs spektrumokat. A 29. ábrán például egy szilícium egykristály felületére felvitt Langmuir–Blodgett rétegek (vas(III)-arachidát) Doppler-spektrumának keskeny komponensét reprezentáló S paraméterét látjuk. Az S paraméter folyamatosan nő a pozitronok energiájával egészen 8 keV értékig, ahol eléri a tiszta szilíciumra jellemző értéket. A 8 keV



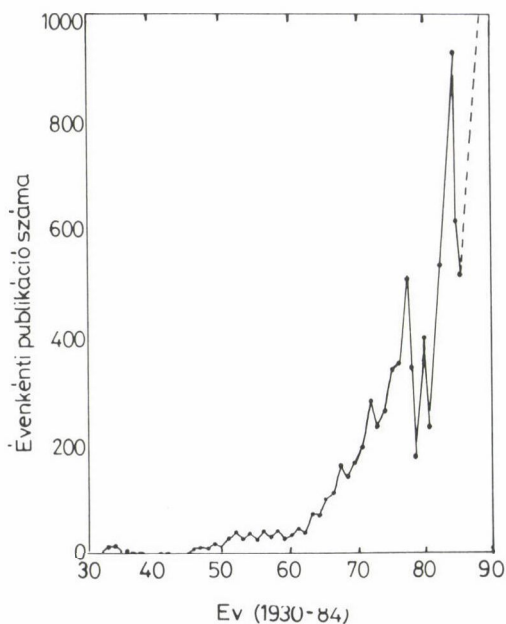
29. ábra. 35 vas(III)-arachinát rétegből álló Si(100) egykristályon lévő Langmuir–Blodgett minta lassú pozitronokkal felvett Doppler-spektruma.
(Az arachinsav képlete: $C_{19}H_{39}COOH$.)

energiánál gyorsabb pozitronok már áthatolnak a 35 réteg Langmuir–Blodgett rétegen, és csak a szilíciumban annihilálódnak /36/. Ezt a spektrumot a technika demonstrálására mutatom be, és a részletesebb értelmezésére majd akkor lesz módunk, ha az alkalmazott zsírsavak, kationok és a rétegek számának variálásával újabb spektrumsorozatok tudunk felvenni. Ez a munka folyamatban van. (OTKA támogatásból épül jelenleg az ELTE-ITK Magkémiai Laboratóriumában egy lassú pozitronokat előállító berendezés.)

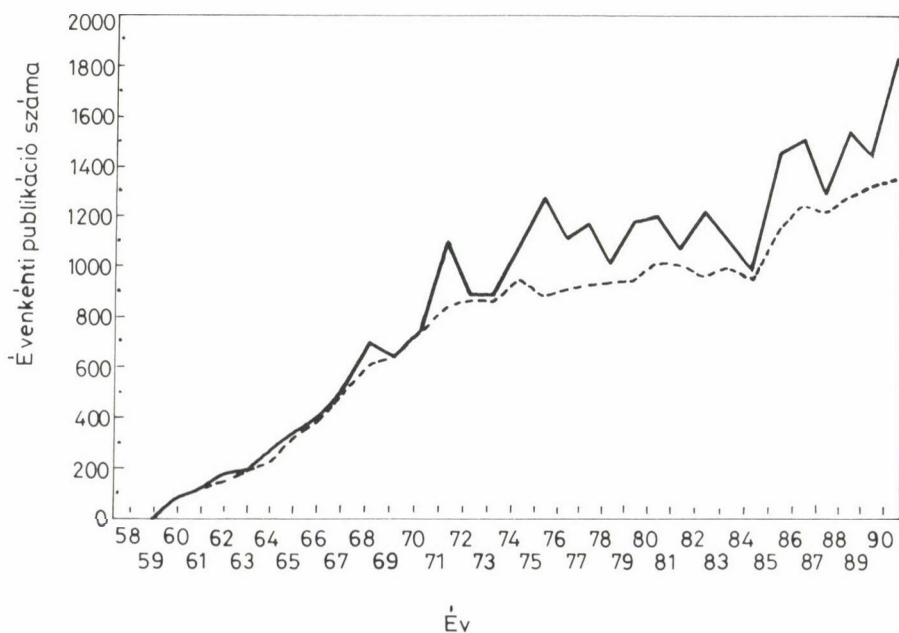
A nukleáris szerkezetvizsgáló módszerek összehasonlítása

A kémiai szerkezetkutatásban alkalmazott nukleáris módszerek a Mössbauer-spektroszkópia (MS), a pozitronannihilációs spektroszkópia (PAS), a müonspin rotáció, relaxáció és rezonancia (μ SR), a nehéz egzotikus atomok vizsgálata (NEAV), a neutrondiffrakció (ND), a perturbált szöghorreláció (PSz) és a Rutherford-visszaszórás (RV). Amikor egy kutató a nukleáris szerkezetvizsgáló módszereket alkalmazza, akkor feladata lehet, hogy az alkalmazott technikával a vizsgált anyag kémiai szerkezetéről gyűjtsön újabb információkat, vagy magának a módszernek az alapjául szolgáló jelenségeknek, kölcsönhatási mechanizmusoknak a mélyebb és részletesebb megismerésére törekszik.

Az irodalmat tallózva úgy becsülöm, hogy az MS-sel és az ND-vel kapcsolatos dolgozatok több mint 90%-a napjainkban már azért készül, hogy a



30. ábra. A pozitronannihilációval kapcsolatos évenkénti publikációk száma /37/



31. ábra. A Mössbauer-spektroszkópiával foglalkozó és azt alkalmazó dolgozatok számának alakulása 1958-tól /38/

vizsgált minta szerkezetéről derítsen fel újabb részleteket. A PAS esetében ez az arány 50% körül lehet, míg a többi módszerrel kapcsolatos publikációk döntő többségének az a célja, hogy magát a módszert és annak alkalmazhatóságát tanulmányozza a szerző.

Székfoglalóm célja a PAS bemutatása és népszerűsítése volt, és a példaként bemutatott eredményeket időnként MS mérések egészítették ki. Ez a két módszer (MS és PAS) az elmúlt negyedszázadban alkalmazást nyert a magyar kémiai kutatások területén is. A 30. és 31. ábrán az MS és PAS témakörben évenként megjelent dolgozatok számát mutatom be. A görbék integrálásából ki-
derül, hogy ezideig mintegy 35 000 MS-sel és 15 000 PAS-sal foglalkozó dolgozat jelent meg.

Nagy megtiszteltetés számomra, hogy az MTA Kémiai Osztálya levelező tagjával választott. Ez az elismerés, vélhetően, azt is jelzi, hogy a nukleáris szerkezetvizsgáló módszerek eredményes alkalmazást nyertek a magyarországi kémiai kutatásokban.

Hálás vagyok minden kollégámnak, akikkel együtt dolgoztunk az ELTE-ITK Magkémiai Laboratóriumában, és akik munkámat támogatták. (Nevük a publikációs jegyzékben megtalálható.) Köszönettel tartozom azon, más intézetekben dolgozó kollégáknak is, akik akár csak egy dolgozat erejéig velem dolgoztak. Ez a köszönet 180 magyar és 120 külföldi kollégát illet.

Irodalom

1. Burger, K., Akadémiai Székfoglaló, 1990. október és 1993. szeptember.
2. Dirac, P. A. M., Proc. Cambridge Phil. Soc., 26, 361 (1930).
3. Anderson, C. D., Phys. Rev., 41, 405 (1932) és 43, 491 (1933).
4. Lerner, R. G., Trigg, G. L., Encyclopedia of Physics, Addison-Wesley Publ. Reading, Mass. (1981).
5. He, Y. I., Hasegawa, M., Lee, R., Berko, S., Adler, D., Jung, A. L., Physical Review B, 33, 5924 (1986).
6. Schrader, D. M., Jean, Y. C., Positron and Positronium Chemistry, p. 116. Elsevier, Amsterdam (1988).
7. Nagy, S., Szeles, Cs., Vértés, A.: A Szilárdtestkutatás Újabb Eredményei, 200. oldal. Akadémiai Kiadó, Budapest (1986).
8. Vértés, A., Kiss, I., Nuclear Chemistry, p. 225. Elsevier, Amsterdam (1987).
9. Szeles, Cs., Kajcsos, Zs., Vértés, A., Phys. Rev. B, 31, 1302 (1985).
10. Vértés, A., Szeles, Cs., Kajcsos, Zs., Leidheiser, H., J. Electrochem. Soc., 131, 1526 (1989).
11. Szeles, Cs., Vértés, A., J. Phys. F., Met. Phys., 17, 2031 (1987).
12. Mohorovicic, S., Astron. Nachr., 253, 94 (1934).
13. Ruark, A. E., Phys. Rev., 68, 278 (1945).
14. Deutsch, M., Phys. Rev., 82, 455 (1951).

15. McGervey, J., De Benedetti, S., Phys. Rev., 114, 495 (1959).
16. Ore, A., Univ i Bergen Arbok, Naturvitenskap. Rekke No. 9. (1949).
17. Mogensen, O. E., J. Chem. Phys. 60, 998 (1974).
18. Vértés, A., Lévy, B., A Kémia Újabb Eredményei, 159 oldal. Akadémiai Kiadó, Budapest (1973).
19. Tao, S. J., J. Chem. Phys., 56, 5499 (1972).
20. Lévy, B., Vértés, A., Radiochem. Radioanal. Letters., 14, 227 (1973).
21. Lévy, B., Vértés, A., J. Phys. Chem., 80, 37 (1976).
22. Lévy, B., Vértés, A., Hautajarvi, P., J. Phys. Chem., 77, 2229 (1973).
23. Lévy, B., Hautajarvi, P., Radiochem. Radioanal. Lett., 10, 309 (1972).
24. Lévy, L., Takashima, Y., Kuramoto, E., Juhász, J., Lévy, B., Vértés, A., Materials Sci. Forum, 105–110, 1633 (1992).
25. Süvegh, K., Szenté, L., Tarsoly, R., Vértés, A., Szejtli, J., Publikációra előkészített mérésorozat.
26. Vértés, A., Dézsi, I., Suba, M., Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 64, 347 (1970).
27. Vértés, A., Kajcsos, Zs., Marczis, L., Brauer, G., Hüller, J., Zay, I., Burger, K., J. Phys. Chem., 88, 3969 (1984).
28. Kajcsos, Zs., Vértés, A., Szeles, Cs., Burger, K., Spiering, H., Gütlich, P., Abbe, J. Ch., Haessler, H., Brauer, G., Köhler, C. P., p. 195. In: Positron Annihilation. Jain, P. C., Singru, R. M., Gopinathan, K. P. (Eds). World Scientific, Singapore (1985).
29. Müller, E. W., Ensling, J., Spiering, H., Gütlich, P., Inorg. Chem., 22, 2074 (1983).
30. Wiehl, L., Spiering, H., Gütlich, P., J. Appl. Cryst., 23, 151 (1990).
31. Vértés, A., Süvegh, K., Gütlich, P., Mérési eredménye, közlésre előkészítve.
32. Schmitt, G., Thesis of M.S., Johannes-Gutenberg-University, Mainz (1989).
33. Jakobi, R., Thesis of Ph. D., Johannes-Gutenberg-University, Mainz (1990).
34. Vértés, A., Tompa, K., Publikálatlan eredmény.
35. Mills, A. P., Appl. Phys. Lett., 35, 427 (1979).
36. Szeles, Cs., Vértés, A., Publikálatlan eredmény.
37. Jean, Y. C., Lambrecht, R. M., Horváth, D., Positrons and Positronium, p. XI. Elsevier, Amsterdam (1988).
38. Stevens, J. G., Hyperfine Interactions, 71, 1537 (1992).

ÖSSZEFOGLALÓ ÉRTEKEZÉSEK

A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ INHIBÍCIÓJÁNAK MECHANIZMUSA ÉS KINETIKÁJA

TÜDÖS FERENC^{1,2} és FÖLDES-BEREZSNICH TAMARA²

¹ELTE Kémiai Technológia Tanszék, 1518 Budapest 112, Pf. 32.

²MTA Központi Kémiai Kutató Intézet, 1525 Budapest, Pf. 17.

Érkezett: 1993. december 21.

1. Bevezetés

A gyökös polimerizáció inhibitorainak kutatása mind gyakorlati, mind elméleti szempontból fontos.

A gyakorlatban az inhibitorokat a gyökös polimerizáció sebességének csökkentésére vagy a folyamat teljes leállítására használják. A polimerizáció ugyanis — a kívánt polimer előállítására szolgáló, jól definiált polimerizációs eljárást leszámítva — általában nemkívánatos folyamat, amely kontrollálatlan körülmények között (i) monomer veszteséget okoz, (ii) szabályozatlan és ezért nem kívánt molekulatömegű és eloszlású polimert eredményez, és ezzel rontja az előállítandó polimer minőségét, ill. (iii) tárolás során vagy egyes technológiai lépésekben, ha a hőelvezetés feltételei nem megfelelőek, autokatalitikusan felgyorsulhat, és határesetben termikus robbanásba mehet át.

A monomervesztések és a technológiai zavarok elkerülésére a gyakorlatban inhibitorokat alkalmazunk. Ezeket a funkciójuknak megfelelően csoportosíthatjuk:

- a) tárolási inhibitorok,
- b) technológiai műveletek (pl. rektifikáció) során használható inhibitorok,
- c) a polimerizáció gyors leállítására (pl. polimerizációs üzemzavar esetén ún. "short stop") szolgáló inhibitorok,
- d) a polimerizáció szabályozására (pl. a gél-effektus részleges vagy teljes eliminálására, molekulatömeg szabályozására stb.) használható inhibitorok,

e) a polimerizáció leállítására és a polimer stabilitásának növelésére használható inhibitorok (pl. antioxidánsok).

Az a)–c) pontban említett feladatoknál a cél a polimerizáció gyakorlatilag teljes leállítása, ezért e célra nagy reaktivitású inhibitorokat kell használni, viszonylag kis koncentrációban, a d) és e) pontban körvonalazott feladatok viszont mérsékelt vagy kis reakcióképességű inhibitorok (ún. retarderek) viszonylag nagy koncentrációban történő alkalmazásával oldhatók meg. Az inhibitorok kiválasztásánál egy-egy konkrét esetben további, másodlagos szempontokat is figyelembe kell venni (pl. az inhibitor molekula saját stabilitása, ill. lehetséges mellékreakciói az alkalmazás körülményei között, a hőmérséklet-rezsim, az inhibitor és reakciótermékei színe, az inhibitor ára, toxikus tulajdonságai, az esetleges melléktermékek elhelyezésének (megsemmisítésének) környezetvédelmi szempontjai stb.

A gyökös polimerizáció, az utóbbi fél évszázad kinetikai és mechanizmus-kutatásainak eredményeképpen ma a legjobban ismert kémiai reakciók közé tartozik. Különböző monomerek használatával széles határok között változtatni tudjuk a láncvivő gyökök elektronszerkezetét, polaritását és szterikus viszonyait, azaz a reaktivitást meghatározó tényezőket. Különböző adalékanyagokkal mind a polimerizáció sebességét, mind a polimerizációs fokot változtatni tudjuk, így az inhíbeált gyökös polimerizáció kiváló modellreakciónak tekinthető egyrészt a gyökös reakciók kinetikájának és mechanizmusának kutatására, másrészt a reagáló molekulák szerkezete és gyökös reakcióképessége közötti kapcsolat vizsgálatára.

Azok a szisztematikus vizsgálatok, amelyeket még az ötvenes években kezdtünk és bizonyos intenzitással még ma is folytatunk az inhíbió sztoichiometriájának felderítésére, arra a meglepő felismerésre vezettek, hogy a sztoichiometrikus koefficiens kísérleti értéke ($\mu_{\text{kís}}$) molekuláris inhíbitorok esetén általában kisebb, egyes rendszerekben sokkal kisebb az inhíbió mechanizmusából levezethető elméleti értéknél (μ_{elm}). E rendkívül széles körben megfigyelhető sztoichiometrikus anomáliák csak a forró gyök elmélettel váltak értelmezhetővé /1/. Ez az elmélet viszont jelentőségében messze túlmege az inhíbióon, minthogy általában tudja értelmezni a reakcióhó aktív szerepét láncreakciókban.

2. A gyökös polimerizáció inhibíciókinetikája

2.1. A polimerizáció kinetikája adalékanyagok jelenlétében

A gyökös polimerizáció szokásos körülményei között három elemi reakciót kell számításba venni: az iniciálást, a láncnövekedést és a polimer gyökök biomolekulás letörését. Iniciált polimerizáció esetén ezek a reakciók a következő egyenletekkel írhatók le:



és



ahol X az iniciátor, M a monomer és R^* a láncvivő gyök. Számításainkban a koncentrációkat a megfelelő kisbetűkkel jelöljük. Ha egy, a gyökös reakcióban részt venni képes adalékanyagot adunk a rendszerhez, akkor az a reakcióképességétől függően reagál a láncvivő gyökkel. Ez a reakció lehet addíciós



vagy szubsztitúciós (transzfer) mechanizmusú:



A (4) és (5) reakciók, függetlenül mechanizmusuktól, olyan szekunder gyököket eredményeznek, amelyek kémiai és elektronszerkezete, polaritása és sztereokémiai tulajdonságai többé-kevésbé különböznek a láncvivő gyökök megfelelő tulajdonságaitól, tehát végül is eltérő reakcióképességek lesznek. A rendszerbe bevitt adalékanyag különböző módon változtathatja meg a folyamat makrokinetikáját a sebességtől függően, amellyel a köztitermék gyök reagál a monomer molekulával a következő egyenlet szerint:



E reakció eredményeképpen olyan gyökök keletkeznek, amelyeknél a párosítatlan elektron a molekulának a monomer egységből származó részén lokalizálódik. Ily módon az utóbbi reakcióképessége gyakorlatilag megegyezik a primer láncvivő gyökök reakcióképességével (Bagdasaryan terminológiája szerint ez a láncregeneráció). A (6) reakció sebessége alapján két eset különböztethető meg:

1. Ha a (6) reakció sebessége nagyobb a láncnövekedés sebességénél vagy azzal összemérhető, akkor a polimerizáció sebessége lényegesen nem változik. Attól függően, hogy az adalékanyag a (4) vagy az (5) egyenlet szerint reagál, kopolimerizációval vagy láncátvitellel van dolgunk.

2. Ha a (6) reakció sebessége kisebb a (2) reakciónál vagy a (6) reakció egyáltalán nem megy végbe, akkor e köztitermék gyökök koncentrációja nagymértékben növekszik, és ezek kétféle módon reagálhatnak a polimer gyökkel (kereszt-rekombináció):



vagy



és



Megjegyzendő, hogy az utóbbi két reakció sebessége kémiai okokból rendszerint sokkal kisebb a (7) kereszt-rekombináció sebességénél, és ennek következtében nem tudnak azzal konkurálni. Ennek következtében a gyakorlatban a (8) típusú láncletörési reakcióval nem kell számolnunk. (Természetesen mind a (7), mind a (8) reakció diszproporcionálódási mechanizmus szerint is lejátszódhat, ez azonban a további tárgyalás szempontjából lényegtelen.) Mivel a köztitermék gyökök a konkrét mechanizmustól függetlenül csak a letörési reakcióban vehetnek részt, az adalékanyag végül is csökkenti a polimer gyökök koncentrációját. Ez a hatás végeredményben a polimerizációsebesség csökkenéséhez vezet, azaz ebben az esetben makroszkopikusan inhibíciós hatást tapasztalunk.

Célszerű két inhibíciós esetet megkülönböztetni:

a) ha a (4) és (5) reakciók mérsékelt sebességgel játszódnak le (pontosabban $k_5/k_2 < 10$), úgy az effektust retardálásnak nevezzük;

b) ha a sebességek aránya fordított, azaz $k_5/k_2 > 10$, akkor valódi ("erős") inhibícióval van dolgunk.

Látható, hogy e két típusú inhibíció között a különbség nem kvalitatív, hanem kvantitatív. Ezt a megkülönböztetést azért érdemes megtenni, mert a probléma kinetikai tárgyalásánál a két esetben különböző egyszerűsítési feltevéseket használhatunk /2--4/.

Természetesen a gyakorlatban előforduló rendszerek egy részét nem lehet e két szélső kategóriába sorolni. A kísérletileg vizsgált esetek közt nemcsak tiszta határesetekkel találkozunk, hanem különböző átmeneti esetekkel is. Gyakori átmeneti eset például a láncátadás és az inhibíció közötti,

az ún. degeneratív láncátadás vagy a kopolimerizáció és az inhibíció közti átmenet.

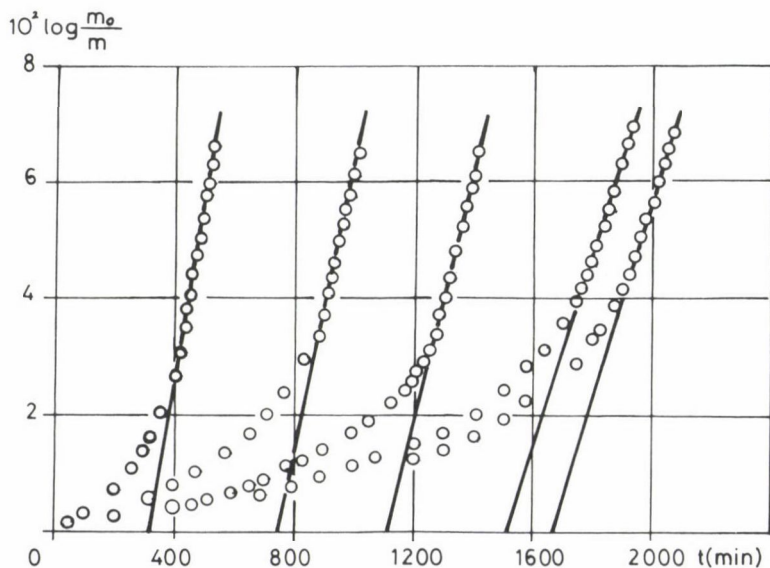
2.2. Az inhibeált polimerizáció kinetikája

Az inhibeált polimerizáció kinetikáját röviden tárgyaljuk az 1. ábra példáján. Mint látható, az inhibíciós periódus alatt a polimerizáció sokkal kisebb sebességgel játszódik le. Az inhibitor fogyása közben a folyamat sebessége fokozatosan növekszik, végül pedig az összes inhibitor felhasználódása után eléri az inhibeálatlan folyamat sebességét. Az inhibitor-koncentráció növelésével nő az inhibíciós periódus hossza. A korábban tárgyalt elemi folyamatokat figyelembe véve, a monomer (m), az inhibitor (z), a polimer gyök (r) és a köztitermék gyök (y) koncentrációjának változása a következő differenciálegyenlet-rendszerrel írható le [3--5]:

$$-\frac{dm}{dt} = k_2 r m \quad (9)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 r z \quad (10)$$

$$\frac{dr}{dt} = W_1 - \alpha k_5 r z - k_5' r y - k_4 r^2 \quad (11)$$



1. ábra. A vinil-acetát/AIBN/sztírol rendszer kinetikai görbéi 50 °C-on

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_5 r_z - k_5' r_y \quad (12)$$

ahol W_1 az iniciálás sebessége ($W_1 = 2k_1 f x_0 = \text{konst.}$), α egy valószínűségi tényező, melynek magyarázatára később visszatérünk (lásd 3.3.). A (10) és (12) egyenletek megoldásával a következő kifejezést nyerjük /4/:

$$y = \frac{\alpha z}{(k_5'/k_5) - 1} \left\{ 1 - \left(\frac{z}{z_0} \right)^{(k_5'/k_5) - 1} \right\} \quad (13)$$

Stacionárius esetben ($dr/dt \cong 0$, $dy/dt \cong 0$) a következő közelítő egyenleteket kapjuk:

$$y = \frac{\alpha k_5}{k_5'} z \quad (14)$$

és

$$r = \frac{r_{st}}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} \quad (15)$$

ahol

$$r_{st} = \sqrt{\frac{W_1}{k_4}} \quad (16)$$

$$\varphi = \beta \frac{z}{\sqrt{x_0}} \quad (17)$$

$$\beta = \frac{\alpha k_5}{\sqrt{2k_1 f k_4}} \quad (18)$$

Világosan látható, hogy a φ dimenziómentes változó egyértelműen meghatározza a láncvivő gyökök relatív koncentrációját. Ezért φ -t az inhibeált folyamat független inhibíciós változójának tekinthetjük, amely nemcsak az inhibitor szerkezete által meghatározott paramétereket (k_5 , α) tartalmazza, hanem a polimerizációs folyamat megfelelő paramétereit (k_4 , W_1) is, ezért az inhibeált folyamat komplex kinetikai jellemzőjének tekinthető.

Ha az inhibitor fogyását leíró (10) egyenletbe behelyettesítjük a (15) és (17) egyenleteket, az a következő alakot veszi fel:

$$-\frac{d\varphi}{dt} = \frac{\varphi}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} k_5 r_{st} \quad (19)$$

ennek integrálásával pedig a (20) egyenlethez jutunk:

$$F(\varphi) \equiv \varphi + \sqrt{1 + \varphi^2} - \log \frac{1}{\varphi} (1 + \sqrt{1 + \varphi^2}) = F(\varphi_0) - k_5 r_{st} t \quad (20)$$

Ez az egyenlet inverz függvény formájában adja meg értékének (mely az inhibitor koncentrációt tartalmazza) időbeni változását (rendszerint ez az eset a Bodenstein-elv alkalmazásakor, amely általában szeparábilis differenciál-egyenletekhez vezet). Megjegyzendő, hogy a probléma első numerikus megoldása Bagdasaryan nevéhez fűződik /6, 7/. Integrált alakban az egyenletet három kutatócsoport is levezette egy időben és egymástól függetlenül, látszólag igen különböző alakban. Az első verzió Burnett-től /8, 9/ származik, és igen komplikált. Maga Burnett is úgy nyilatkozott, hogy "ez az egyenlet igen nehézkes és nem valószínű, hogy kísérletileg sok hasznát lehet venni". A komplikált alak azonban főleg a nem túl szerencsés jelölések miatt állt elő. Burnett-től függetlenül 1954-ben az egyenletet mi is levezettük a fenti alakban és 1956-ban közzétük /10/. Egy harmadik megoldást közöltek Bamford és munkatársai /11/ 1957-ben, némileg más alakban: független változóként az inhibeált polimerizáció relatív sebességét használták. Később meg lehetett állapítani, hogy mindhárom megoldás egyenértékű és matematikailag korrekt: a három megoldásfüggvény -- azonos jelölések bevezetésével -- azonos alakra hozható.

Az itt megadott formában a (20) egyenlet igen kényelmes, mind elméleti megfontolásokhoz, mind pedig gyakorlati számításokhoz minden nehézség nélkül alkalmazható. A határesetek tanulmányozása fontos elméleti következtetésekhez vezet. Elegendően nagy φ értékeknél $F(\varphi)$ aszimptotikusan viselkedik:

$$F(\varphi) \cong 2\varphi \quad (21)$$

Az utóbbi kifejezés felhasználásával a (20) egyenlet a következő alakot veszi fel:

$$2\varphi = 2\varphi_0 - k_5 r_{st} t \quad (22)$$

Ez azt jelenti, hogy a (22) egyenlet érvényességi határai között ($\varphi > 3$) az inhibitor-koncentráció időben lineárisan csökken. Ennek extrapolálásával definiálható egy időpont ($t = t_i$), amikor $\varphi = 0$, vagyis $z = 0$.

$$t_i = \frac{2\varphi_0}{k_5 r_{st}} = \frac{\mu z_0}{W_1} \quad (23)$$

Ez utóbbi az inhibíciós periódus hossza, vagyis az az időtartam, amely az inhibitor teljes elfogyásához szükséges. A fenti összefüggésben $\mu = 2\alpha$ a sztöchiometrikus koefficiens, vagyis az egy inhibitor molekula által dezaktivált polimer gyökök száma.

A (23) egyenlet azt mutatja, hogy az inhibíciós periódus hossza egyenesen arányos a kezdeti inhibitor koncentrációval és a sztöchiometrikus koefficienssel, de fordítva arányos az iniciálás sebességével. Ez azt jelenti, hogy az inhibitor zérusrendű reakcióban fogy el, vagyis fogyásának sebessége független a koncentrációjától. Közvetlenül ezt az eredményt kapjuk erős inhibíció esetén, vagyis ha feltételezzük, hogy

$$k_4 r^2 \ll 2\alpha k_5 r z \quad (24)$$

A (10)–(12) egyenletekből:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{W_1}{\mu} = \frac{W_1}{\mu} z^0 = \text{const.} \quad (25)$$

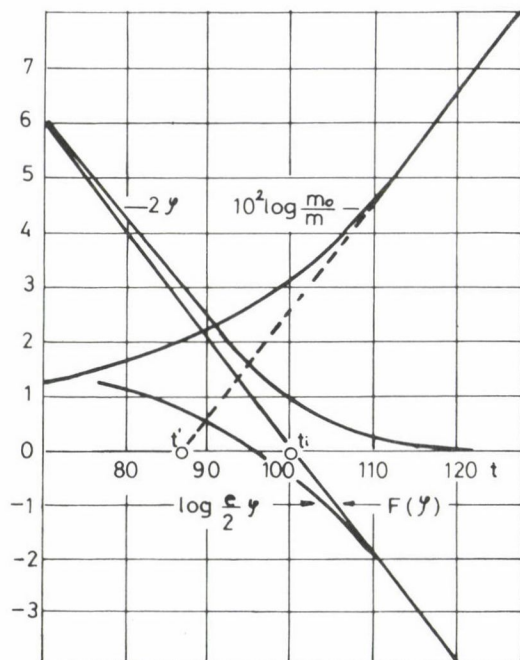
A (23) egyenlet segítségével meghatározhatjuk W_1 értékét, ha ismerjük a μ -t, és fordítva, W_1 ismeretében μ határozható meg. Ezért ez az egyenlet az inhibíciókinetika egyik legfontosabb összefüggése. Az inhibitorfogyás zérusrendűségét bizonyítani lehet egyrészt a fogyáskinetika tanulmányozásával, másrészt a $t_i = f(z_0)$ függvény vizsgálatával.

Az inhibíció kinetikája azonban bonyolultabb, ha $\varphi < 3$, azaz a t_i -hez közeli időintervallumban. A fenti számítás a (24) egyszerűsítés miatt csak első közelítésnek tekinthető. A t_i érték közelében a $\varphi \geq 3$ feltétel már nem érvényes, és az inhibitor koncentráció csökkenése lassul a (25) egyenlet által megadott sebességhez képest, vagyis a (3) egyenlet szerinti bimolekulás letörés kerül fokozatosan előtérbe és válik végül is uralkodóvá.

A probléma részletes tárgyalásával [12] ki lehet mutatni, hogy a szokásos kísérleti módszerrel, vagyis a $\log m_0/m = f(t)$ függvény lineáris szakaszának extrapolációjával csak az inhibíciós periódus látszólagos hosszát (t') kaphatjuk meg (lásd 2. ábra). Az inhibíciós periódus látszólagos és valódi hossza között azonban a

$$t_i = t' / F^*(\varphi_0) \quad (26)$$

összefüggés áll fenn, ahol $F^*(\varphi_0)$ egy korrekciós függvény



2. ábra. Az inhibeált polimerizációt jellemző alapvető elméleti függvények lefutása

$$F^*(\varphi_0) = \frac{1}{2\varphi_0} \left\{ \varphi_0 + \phi_0 - 1 + \log \frac{1 + \phi_0}{2} \right\} \quad (27)$$

ahol

$$\phi_0 = \sqrt{1 + \varphi_0^2} \quad (28)$$

A φ_0 inhibíciós változó kezdeti értéke az inhibeált polimerizáció kezdeti relatív sebességéből számítható ki a

$$\varphi_0 = \frac{1}{2} (w_{\text{rel}}^{-1} - w_{\text{rel}}) \quad (29)$$

egyenlet segítségével.

A 2. ábrán a t_i és t' közti korreláció, az $F(\varphi)$ függvény és ennek aszimptotikus közelítő függvényei, valamint a $\log m_0/m$ függvény látható t_i közelében. Az ábra görbéit a következő paraméterekkel számoltuk: $\varphi_0 = 10$, $k_5/k_2 = 10^2$ és $k_{5\text{rst}} = 0,2$ (ezek az értékek elég tipikusak a közepes aktivitású inhibitorok esetén).

Gyenge inhibíciónál az inhibíciós periódus hossza a következő módszerrel határozható meg /13/. A (30) egyenletből:

$$W_{\text{ret}}/W = W_{\text{rel}} = \frac{1}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} \quad (30)$$

(amely a (15) egyenletből vezethető le), meghatározzuk a $\varphi = \varphi(t)$ függvényt, a $\log m_0/m = f(t)$ görbe differenciálásával kapott W_{rel} adatok felhasználásával. A $\varphi(t)$ összefüggésből az $F(\varphi) = g(t)$ függvényt számítjuk ki, majd a kísérleti pontokhoz a legjobban illeszkedő egyenest keressük meg. Ennek az időtengellyel alkotott metszéspontja felel meg az inhibíciós periódus hosszának (lásd 2. ábra).

Ennek a módszernek előnye, hogy a magasabb konverziónál esetlegesen felépő gél-effektus nem zavarja t_i meghatározását.

A (9) és (10) egyenletek megoldásával a következő kifejezést kapjuk:

$$\log \frac{m_0}{m} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{z_0}{z} = \frac{k_2}{k_5} \log \frac{\varphi_0}{\varphi} \quad (31)$$

Ebben az egyenletben z_0/z értékét a (22)-ből levezethető következő közelítő formulával fejezhetjük ki:

$$\frac{z_0}{z} \approx \frac{1}{1 - t/t_i} \quad (32)$$

Gyengébb inhibitorok esetén, mikor a (22) egyenlet pontossága már nem kielégítő, a következő, pontosabb közelítést használhatjuk:

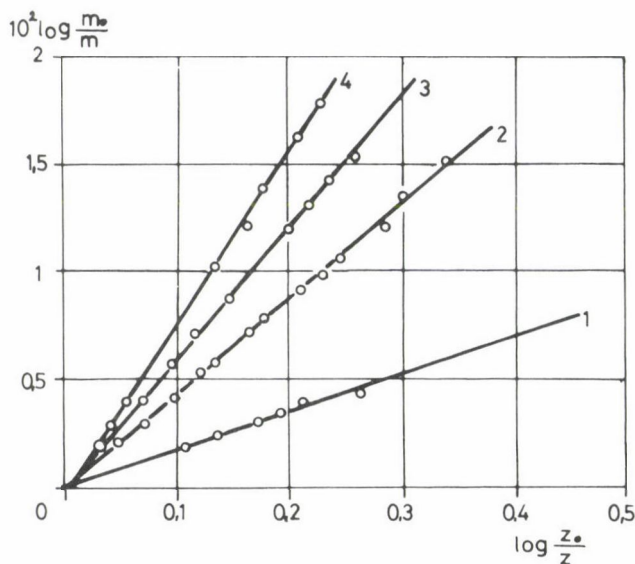
$$\frac{z_0}{z} \approx \frac{2\varphi_0}{\tau + \sqrt{1 + \tau^2}} \quad (33)$$

ahol

$$\tau = \varphi_0 \left\{ 1 - t/t_i \right\} - \frac{1}{4} \varphi_0 \quad (34)$$

A (31) egyenlet gyakorlati alkalmazását a 3. ábra illusztrálja.

A polimerizáció makrokinetikai vizsgálatával tehát a következő értékek határozhatók meg: a (23) egyenletből az iniciálási sebesség ismeretében kiszámíthatjuk a sztöchiometrikus koefficienst és megfordítva, ha ismerjük az inhibíciós reakció sztöchiometriáját, megkaphatjuk az iniciálási sebességet. A (31) és (32) (vagy (33)) egyenletből k_5/k_2 , vagyis az inhibitor relatív reakcióképessége határozható meg.



3. ábra. A k_5/k_2 hányados meghatározása a (31) egyenlet alapján a sztirol/AIBN/50 °C rendszerénél.
 (1) pikril-klorid, (2) 2,4,6-trinitro-anizol, (3) 2,4,6-trinitro-toluol, (4) 2,4,6-trinitro-anilin

2.3. Az inhíbeált polimerizáció kinetikája mellékreakciók esetén

A gyakorlatban az inhíbiációs reakciók kinetikája gyakran többé-kevésbé eltér az előzőekben tárgyalt legegyszerűbb esettől. Ezek az eltérések arra utalnak, hogy az eddig tárgyalt reakciókon kívül további elemi reakciók is részt vesznek az inhíbiáció mechanizmusában. Ez nem meglepő, tekintve, hogy az aktív inhíbitorok igen reakcióképes vegyületek, amelyek más reakciókban is részt tudnak venni. Ezek a mellékreakciók három csoportra oszthatók:

1. Az inhíbitor közvetlenül reagál a monomerrel. Ez a reakció rendszert elsőrendű a monomerre nézve és első- vagy másodrendű az inhíbitorra nézve.

2. Az inhíbitorból a (4) vagy (5) reakcióban keletkező köztitermék gyök reakcióképessége még jelentős, ezért láncregenerációs reakcióban vehet részt a (6) egyenlet szerint.

3. Az inhíbiációs reakció terméke nem teljesen inaktív gyökös reakciók szempontjából, ezért további gyökös reakcióban vehet részt.

Ebben az esetben az inhíbiációs folyamat kinetikai analízise bonyolultabbá válik az egyszerű inhíbiációénál. A differenciálegyenlet-rendszer azonban a Bodenstein-elv alkalmazásával megoldható. Vizsgáljuk meg részletesebben ezeket az eseteket.

2.3.1. Az inhibitor pszeudo-unimolekuláris melléreakciója

Ez az eset áll fenn, amikor inhibitorként stabilis szabad gyököket (pl. a sztírol/Banfield-gyök/50 °C rendszerben /14, 15/ vagy aromás nitrozovegyületeket (pl. az MMA/aromás nitrozovegyületek esetén /16--19/) alkalmazunk.

a) Stabilis szabad gyökök használatakor számítani kell a gyöknek a monomer kettőskötésén történő addíciójára. Ez a reakció gyakran játszódik le a nagyon reakcióképes monomerekkel, a reakció terméke láncvivő gyök:



Tehát ebben az esetben egy iniciálási melléreakcióval állunk szemben. Az inhibitor és a polimer gyökök koncentrációját leíró differenciálegyenlet-rendszer a következő:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 z r + k' m z \approx k_5 z r + k' m_0 z \quad (36)$$

$$-\frac{dr}{dt} = 2k_1 f x + k' m z - k_5 z r \approx 2k_1 f x + k' m_0 z - k_5 z r = 0 \quad (37)$$

Figyelembe véve az iniciátor fogyás exponenciális függvényét ($x = x_0 \exp(-k_1 t)$), a fenti két egyenlet összevonásával a

$$-\frac{dz}{dt} = 2k_1 f x_0 e^{-k_1 t} + 2k' m_0 z \quad (38)$$

differenciálegyenlethez jutunk.

b) Ha molekulainhibitorokat használunk, a helyzet annyiban különbözik a fenti esettől, hogy az inhibitor és a monomer reakciójában nem keletkezik láncvivő gyök. Ebben az esetben a differenciálegyenlet-rendszer a következő:

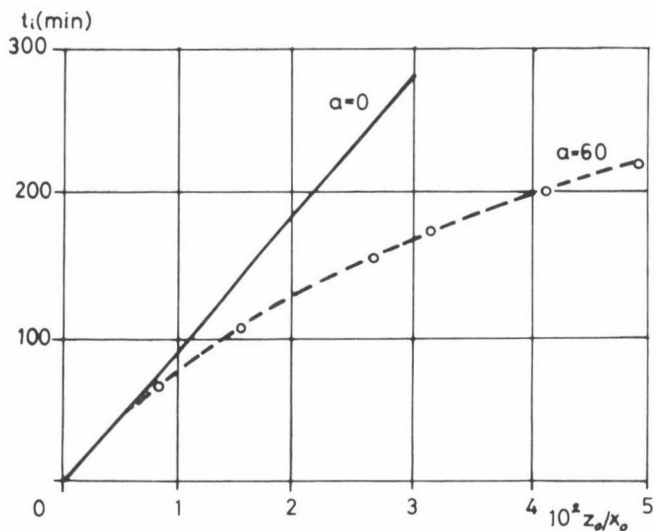
$$-\frac{dz}{dt} = k_5 r z + k' m z \approx k_5 r z + k' m_0 z \quad (39)$$

$$-\frac{dr}{dt} = 2k_1 f x - \mu k_5 r z \approx 0 \quad (40)$$

Az egyenletek összevonása a

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{2k_1 f x_0}{\mu} e^{-k_1 t} + k' m_0 z \quad (41)$$

egyenlethez vezet.



4. ábra. A metil-metakrilát/AIBN/p-nitrozo-dimetil-apilin/50 °C rendszer inhibíciós periódusának hossza az inhibitor koncentráció függvényében

A (38) és (41) egyenleteknek a következő közös lineáris differenciál-egyenlet alakja van:

$$-\frac{dz}{dt} = Ae^{-k_1 t} + Bz \quad (42)$$

Az egyenlet megoldása $t = 0$ és $z = z_0$ kezdeti feltételek mellett

$$z = \left(z_0 + \frac{A}{B - k_1} \right) e^{-Bt} - \frac{A}{B - k_1} e^{-k_1 t} \quad (43)$$

Ekkor az inhibíciós periódus hossza:

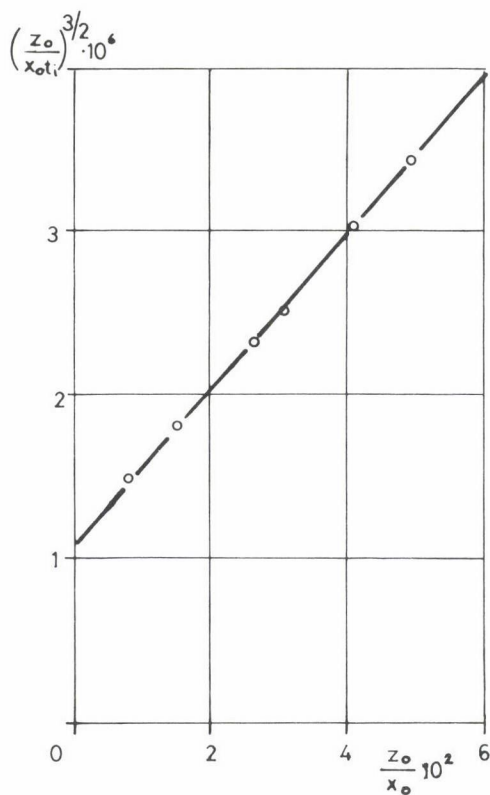
$$t_i = \frac{1}{A} \frac{x_0}{a} \log \left\{ 1 + a \frac{z_0}{x_0} \right\} \quad (44)$$

ahol

$$a = \frac{B - k_1}{A} x_0 \quad (45)$$

Az a) esetben:

$$a = \frac{2k'_1 m_0 - k_1}{2k_1 f} \quad (46)$$



5. ábra. A metil-metakrilát/AIBN/p-nitrozo-dimetil-anilin/50 °C rendszer adatai a (48) egyenlet szerinti ábrázolásban

és a b) esetben:

$$a = \frac{\mu(k'm_0 - k_1)}{2k_1 f} \quad (47)$$

A (44) egyenlet alkalmazhatóságának illusztrálására egy példát mutatunk be a 4. ábrán.

Numerikus módszerekkel kimutatható, hogy a (44) egyenlet jól közelíthető a

$$\left(\frac{z_0}{x_0 t_i}\right)^{3/2} = \left(\frac{A}{x_0}\right)^{3/2} \left(1 + 0,74a \frac{z_0}{x_0}\right) \quad (48)$$

lineáris összefüggéssel; ha $z_0/x_0 \leq 10$, a közelítés hibája $\leq 1\%$. Következésképpen, ha a kísérleti adatokat a (48) egyenlet szerint ábrázoljuk, a (44) egyenlet mindkét konstansát közvetlenül meghatározhatjuk (pl. a legkisebb

négyzetek módszerével). A 4. ábra kísérleti adatainak linearizált ábrázolását (48) szerint az 5. ábra mutatja.

Megjegyzendő, hogy ebben az esetben k' értéke közvetlenül is meghatározható az inhibitor és a monomer közti reakció sebességének direkt mérésével /14--17/.

A $2k_1f$ értékének ismeretében a μ értéke két különböző módon is meghatározható a b) esetre.

2.3.2. Az inhibitor pszeudo-bimolekuláris mellékreakciója

Ez az eset észlelhető, amikor pl. nitrozovegyületeket használunk inhibitorként a sztírol polimerizációjában /16--18/. Az inhibitor és a polimer gyök koncentrációja a következő differenciálegyenlet-rendszerrel írható le:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 z r + k'' m z^2 \approx k_5 z r + k'' m_0 z^2 \quad (49)$$

és

$$\frac{dr}{dt} = 2k_1 f x - \mu k_5 z r = 2k_1 f \bar{x} - \mu k_5 r z \approx 0 \quad (50)$$

ahol az integrálási nehézségek elkerülése céljából a valódi iniciátorkoncentráció helyett ennek az inhibíciós periódus alatti logaritmikus átlagértékét használjuk, azaz:

$$2k_1 f \bar{x} = W_1 = \text{const.} \quad (51)$$

Az egyenletek összevonásával egy elsőrendű, homogén másodfokú differenciálegyenlet vezethető le, amely legegyszerűbben szeparábilis differenciálegyenletként oldható meg:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{W_1}{\mu} + k'' m_0 z^2 \quad (52)$$

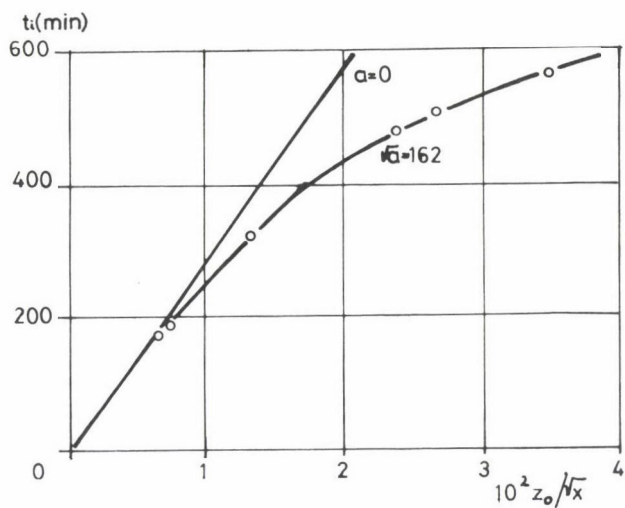
Az egyenlet megoldása a $t = 0$, $z = z_0$ kezdeti feltételekkel a következő:

$$\frac{1}{\sqrt{a}} \arctg \sqrt{a} z = \text{const.} - \frac{W_1}{\mu} t \quad (53)$$

ahol

$$\text{const} = \frac{1}{\sqrt{a}} \arctg \sqrt{a} z_0 \quad (54)$$

és



6. ábra. A sztírol/AIBN/p-nitrozo-toluol/50 °C rendszer inhibíciós periódusának hossza

$$a = \frac{k''\mu}{W_1}$$

Az (51) egyenletből, figyelembe véve a $t = t_i$ és $z = 0$ feltételeket, a következő kifejezés adódik az inhibíciós periódus hosszára:

$$t_i = \frac{\mu}{W_1 \sqrt{a}} \arctg \sqrt{a} z_0 \quad (55)$$

Az (55) egyenlet alkalmazhatóságát a 6. ábrán egy példával illusztráljuk.

A fenti kifejezésből egy érdekes következtetés vonható le: az inhibíciós periódus hossza nem növelhető tetszés szerint az inhibitor-koncentráció növelésével /18/: az (55) egyenlet szerint az inhibíciós periódus hossza z_0 növelésével határértékhez tart:

$$t_{i,\infty} = \lim_{\sqrt{a} z_0 \rightarrow \infty} t_i = \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{\mu}{k'' W_1}} \neq f(z_0) \quad (56)$$

2.3.3. Az inhibitor szimultán uni- és bimolekulás mellékreakciója

Egyes rendszerekben mindkét előbb tárgyalt mellékreakció szimultán lejátszódhat. Ez az eset volt megfigyelhető kísérletileg a sztírolnak egyes

nitrozovegyületekkel inhibeált polimerizációjánál /16—18/. A polimer gyök és az inhibitor koncentrációját a következő differenciálegyenlet-rendszer írja le:

$$-\frac{dz}{dt} = k_5 z r + k' m z + k'' m z^2 = k_5 z r + k' m_0 z + k'' m_0 z^2 \quad (57)$$

és

$$\frac{dr}{dt} = w_1 - \mu k_5 z r = 0 \quad (58)$$

A két egyenlet összevonásával a következő elsőrendű inhomogén másodfokú differenciálegyenletet kapjuk:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{w_1}{\mu} + k' m_0 z + k'' m_0 z^2 = \frac{w_1}{\mu} (1 + bz + az^2) \quad (59)$$

Az egyenlet megoldása $t = 0$, $z = z_0$ kezdeti feltételekkel:

$$I(z) = I(z_0) - \frac{w_1}{\mu} t \quad (60)$$

ahol az $I(z)$ függvény különböző formákat vehet fel az a és b együtthatók aktuális értékétől függően.

a) Ha a

$$\Delta = 4a - b^2 \quad (61)$$

kifejezés pozitív, vagyis $\Delta > 0$, akkor

$$I(z) = \frac{2}{\sqrt{\Delta}} \arctg \frac{2az + b}{\sqrt{\Delta}} \quad (62)$$

b) ha $\Delta < 0$, akkor

$$I(z) = \frac{1}{\sqrt{-\Delta}} \log \left| \frac{2az + b - \sqrt{-\Delta}}{2az + b + \sqrt{-\Delta}} \right| \quad (63)$$

c) ha $\Delta = 0$, akkor

$$I(z) = \frac{-2}{2az + b} \quad (64)$$

Ha $k' = 0$, vagyis $b = 0$, a (62) egyenlet az (53) egyenletté redukálódik.

A (60) egyenletből, figyelembe véve a szokásos kezdeti feltételeket ($t = t_1$, $z = 0$), az inhibíciós periódus hossza határozható meg:

$$t_i = \frac{\mu}{W_1} \{I(z_0) - I(0)\} \quad (65)$$

Megjegyzendő, hogy az inhibíciós periódus hossza az inhibitor-koncentráció növelésével ebben az esetben is határértékhez tart, ugyanúgy, mint az előző esetben.

2.3.4. Az inhibíció kinetikája "láncregeneráció" esetén

Ha a polimer gyök és az inhibitor közti reakcióban képződött gyök eléggé reakcióképes, láncregenerációban (6) vehet részt, a monomer reakcióképességétől függően, kisebb vagy nagyobb sebességgel. E folyamat kinetikáját részletesen tanulmányoztuk a sztírol termo- /19/ és iniciált /20/ polimerizációjában. A folyamat kinetikai analízise röviden a következőkben foglalható össze. A folyamat differenciálegyenlet-rendszere:

$$-\frac{dm}{dt} = k_2rm + k_6ym \quad (66)$$

$$-\frac{dz}{dt} = k_5rz \quad (67)$$

$$\frac{dr}{dt} = W_1 + k_6ym_0 - \alpha k_5rz - k_5'ry = 0 \quad (68)$$

$$\frac{dy}{dt} = \alpha k_5rz - k_6ym_0 - k_5'ry = 0 \quad (69)$$

A köztitermék gyökök koncentrációja a (69) egyenletből:

$$y = \frac{\alpha k_5 rz}{k_6 m_0 + k_5' r} \quad (70)$$

A (70) egyenletnél két határesetet kell megkülönböztetni:

a) ha

$$k_5' r \gg k_6 m_0 \quad (71)$$

akkor

$$y = \frac{\alpha k_5}{k_5'} z \quad (14)$$

vagyis visszakapjuk a (14) egyenletet. Tehát itt egyszerű, mellékreakció nélküli inhibícióval állunk szemben. Másrészt

b) ha

$$k_5' r \ll k_6 m_0 \quad (72)$$

akkor

$$y = \frac{\alpha k_5 r z}{k_6 m_0} \quad (73)$$

Ez azonos a kopolimerizáció egyik alapegyenletével, mely kimondja, hogy a különböző gyökök azonos sebességgel alakulnak át egymásba. (A kopolimerizáció tárgyalásánál rendszerint más jelöléseket alkalmaznak, továbbá $\alpha = 1$.) Tehát a (70) általános eset nem más, mint az inhibíció és a kopolimerizáció közti átmenet. Ha viszont az inhibitor transzfer reakcióban vesz részt a monomerrel az (5) egyenlet szerint, akkor az inhibíció és a láncátvitel közti átmenettel állunk szemben (Bartlett terminológiája szerint: degradatív láncátadás).

Esetünkben az inhibitorfogyás differenciálegyenlete:

$$-\frac{dz}{dt} = \frac{w_1}{2\mu} \{ 1 + \sqrt{1 + c' z / \bar{x}} \} \quad (74)$$

Az egyenletnek a $t = 0$, $z = z_0$ kezdeti feltételek melletti integrálásával a

$$I(z) = I(z_0) - \frac{2k_1 f c'}{4\mu} t \quad (75)$$

összefüggést kapjuk, ahol

$$I(z) = \sqrt{1 + c' z / \bar{x}} - 1 + \log 2 \frac{\sqrt{1 + c' z / \bar{x}} - 1}{c' z / \bar{x}} \quad (76)$$

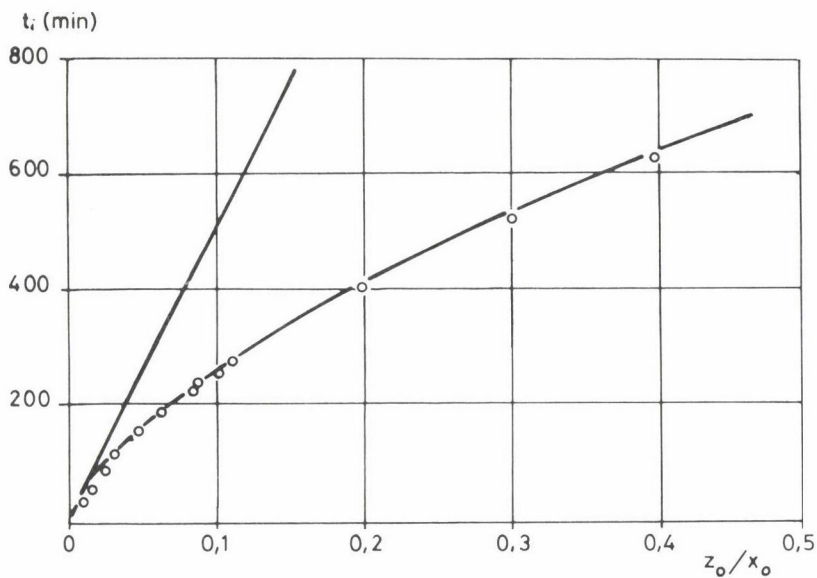
és

$$c' = \frac{4\mu m_0 k_5 k_6}{2k_1 f k_5'}$$

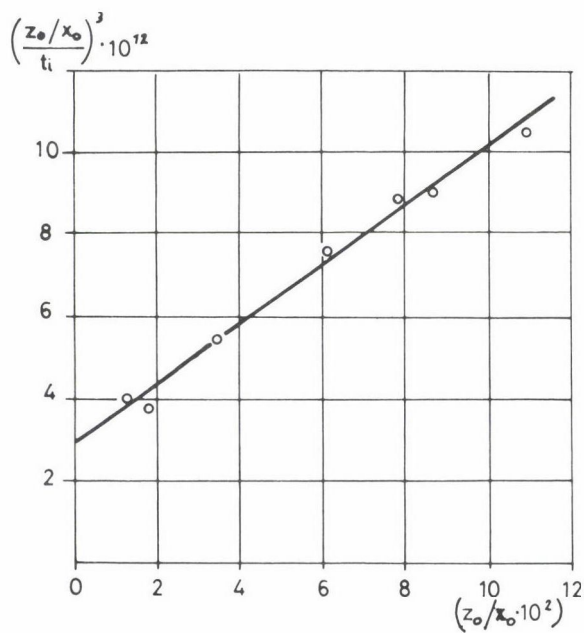
Az inhibíciós periódus hossza:

$$t_i = \frac{4\mu}{2k_1 f c'} I(z_0) \quad (77)$$

Az $I(z_0)$ függvény numerikus vizsgálatával kimutatható, hogy a (77) egyenlet mindkét konstansa közvetlenül meghatározható a kísérleti adatok következő lineáris transzformációjával:



7. ábra. A sztírol/AIBN/triklór-kinon/50 °C rendszer inhibíciós periódusának hossza az inhibitor-koncentráció függvényében



8. ábra. A sztírol/AIBN/2,6-diklór-kinon/50 °C rendszer adatai a (78) egyenlet szerinti ábrázolásban

$$\left(\frac{z_0}{\bar{x}t_i}\right)^3 = \left(\frac{2k_1f}{\mu}\right)^3 \left(1 + 0,324c' \frac{z_0}{\bar{x}}\right) \quad (78)$$

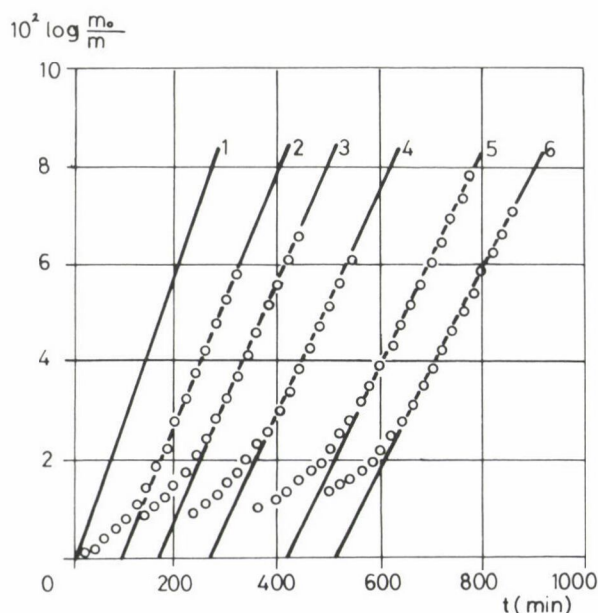
Ez az egyenlet a $c'z_0/\bar{x} < 30$ feltétel mellett használható. A 7. és 8. ábrán a (77), ill. (78) egyenlet gyakorlati alkalmazását mutatjuk be.

2.3.5. Az inhibíciós reakciók kinetikája másodlagos retardálás esetén

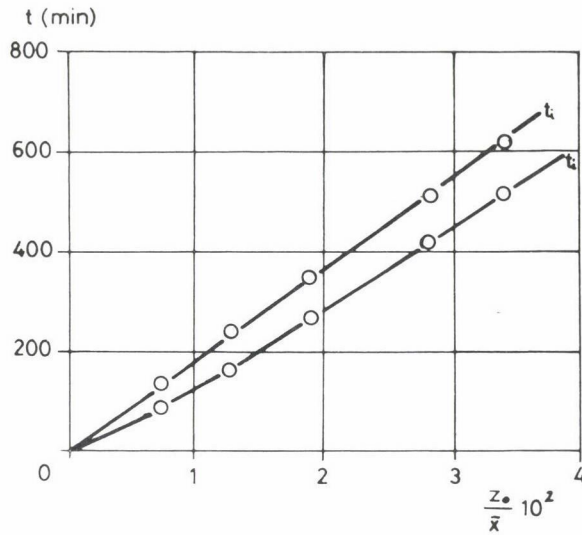
Gyakran megfigyelhető, hogy az inhibíciós periódus után a polimerizáció stacionárius sebessége kisebb, mint a nem inhibeált folyamat stacionárius sebessége. Ebben az esetben az inhibitor és a polimer gyök közti reakció terméke nem teljesen inaktív gyökös reakciók szempontjából, és ha kisebb sebességgel is, de képes további gyökös reakcióra.

Ilyen kinetikai viselkedéssel találkozunk a trinitro-benzol-származékok /21/ (lásd 9. ábra) és néhány aromás szénhidrogén /22/ inhibíciós reakcióinál. A termék reakcióképességétől függően két határesetet különböztethetünk meg:

a) A termék eléggé reakcióképes ahhoz, hogy maga is inhibíciós periódust idézzon elő (kétlépcsős inhibíció). Ezt az esetet kinetikailag Bartlett és Kwart /23, 24/ analizálta, differenciális módszerrel.



9. ábra. A sztírol/AIBN/trinitro-benzol/50 °C rendszer kinetikai görbéi



10. ábra. A sztírol/AIBN/trinitro-benzol/50 °C rendszer inhibíciós periódusának látszólagos és valódi hossza

b) A termék reakcióképessége csekély, ezért csak a stacionárius sebesség némi csökkenése észlelhető a primer inhibíciós periódus után (másodlagos retardálás).

Korábban beszámoltunk a b) típusú reakcióval kapcsolatos vizsgálatainkról [21, 22]. Erre az esetre a folyamat kinetikai analízise lényegesen bonyolultabb, mint az egyszerű inhibícióé, a folyamat differenciálegyenlet-rendszerének azonban stacionárius esetre egzakt megoldása van.

Adott esetben az inhibitor-koncentráció és az idő között a következő implicit függvény áll fenn:

$$F(\vartheta) = F(\vartheta_0) - k_5 r_{st} t \quad (79)$$

ahol

$$F(\vartheta) = \vartheta + \Theta + \varphi_0' \log(\vartheta - \varphi_0')(\vartheta + \Theta) - \phi_0' \log \frac{1}{\vartheta - \varphi_0'} (1 + \varphi_0' \vartheta + \sqrt{\phi_0' \Theta}) \quad (80)$$

és

$$\vartheta = \varphi + \varphi_0' - \varphi' \quad (81)$$

$$\phi' = \sqrt{1 + \varphi'^2} \quad (82)$$

$$\Theta = \sqrt{1 + \vartheta^2} \quad (83)$$

A további jelölések a /21/-ben találhatók. Ha $\varphi'_0 = 0$, vagyis ha nem lép fel másodlagos retardálás, ez az egyenlet a (20) egyenletbe megy át. A (26) egyenlettel definiált korrekciós függvény ebben az esetben kétparaméteres:

$$F^*(\varphi_0, \varphi'_0) = \frac{1}{2\varphi_0} (\varphi_0 + \phi_0) - (\varphi'_0 + \phi'_0) + \varphi'_0 \log \frac{\varphi_0 + \phi_0}{\varphi'_0 + \phi'_0} - \phi'_0 \log \frac{1 + \varphi_0\varphi'_0 + \phi_0\phi'_0}{2\phi_0'^2} \quad (84)$$

Ha $\varphi'_0 = 0$, ez utóbbi a (27) egyenletté egyszerűsödik. A (84) egyenlet gyakorlati alkalmazását a 10. ábrán mutatjuk be. Mint látható, az inhibíciós periódus látszólagos hossza (t') nem lineáris függvénye a z_0/\bar{x} változónak, az $F^*(\varphi_0, \varphi'_0)$ korrekciós függvénnyel számított t_i értékek azonban már egy egyenesre esnek.

2.3.6. Az inhibíciós paraméterek meghatározása retardálás esetén

Ha retardereket használunk, a helyzet az előbbiekből némileg eltérő. Nem észlelhető inhibíciós periódus, ennél fogva μ értékét nem lehet meghatározni a (23) egyenletből, valamint a konverzió--idő görbékből. Ebben az esetben csak β értéke határozható meg polimerizációsebességi adatokból a (29) és (18) egyenlet segítségével. Ez az állandó azonban szorzat formájában tartalmazza μ és k_5 értékét.

Olyan vegyületeknél, melyek reakcióképessége a retarderek és inhibitorok közé esik ($1 \leq k_5/k_2 \leq 10$), a $\log m_0/m = f(t)$ függvénynek némi görbülete van. Ezért az utóbbi vegyületek inhibíciós paraméterei még kielégítő pontossággal meghatározhatók a 2.2. pontban tárgyalt differenciális módszerrel. A fentiekénél kisebb reakcióképességű retardereknél azonban már ez a módszer sem használható.

Mindazonáltal sikerült kidolgozni egy módszert, mellyel a sztöchiometrikus koefficiens értéke közvetlenül meghatározható az inhibitorfogyás kinetikájának ismeretében /13/ és μ értékének birtokában k_5 is kiszámítható.

A sztöchiometrikus koefficiens definíciója:

$$\mu = \frac{\text{a dezaktivált gyökök száma}}{\text{az elhasznált inhibitormolekulák száma}} = \frac{\Delta r}{\Delta z} \quad (85)$$

A retarder fogyása bármely alkalmas analitikai módszerrel közvetlenül mérhető.

A következő feladat az inhibitor által egy adott időintervallumban (0-tól t -ig) dezaktivált gyökök számának meghatározása. Az egyszerű inhibíció differenciálegyenleteiből ((9)–(12) egyenletek) kiindulva, ez az érték a

$$\Delta r = 2 \int_0^t k_5' r y dt \quad (86)$$

integrállal adható meg.

A (10) és (12) egyenletekből következően azonban:

$$2k_5' r y = W_1 - k_4 r^2 \quad (87)$$

Kisebb algebrai átalakítások és integrálás után a következő kifejezéshez jutunk ($W_{rel} = \text{const.}$ feltétellel):

$$\Delta r = W_1 t (1 - W_{rel}^2) \quad (88)$$

és ennek felhasználásával

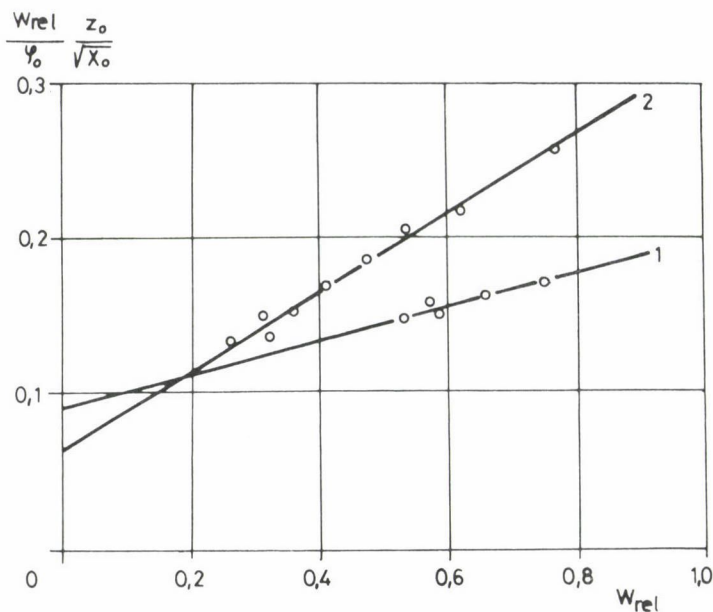
$$\mu = \frac{W_1 t}{z_0 - z} (1 - W_{rel}^2) \quad (89)$$

Ez a kifejezés igen hasonló az inhibíciós periódus hosszának (23) egyenletéhez.

A retarderek viszonylag kis reaktivitásából következően, a belőlük keletkezett gyökök reakcióképessége, az általános gyökös reakcióképességi szabályoknak megfelelően, már határozottan nagyobb. Következésképpen, retarderek használata esetén gyakran kell láncregenerációval számolni ((6) egyenlet). Kice /25/ és Bagdasaryan /26/ analizálta ezt a folyamatot bimolekulás letörés figyelembevételével ((8) egyenlet) és egy háromparaméteres, negyedfokú egyenletet vezettek le.

Mint már a 2.1. pontban említettük, a (8) reakció sebessége nagyon kicsi és ezért általában elhanyagolható. (Az általunk tanulmányozott esetek egyikében sem kellett figyelembe venni.) Ha viszont ez a reakció elhanyagolható, akkor egy egyszerű, kétparaméteres egyenlethez jutunk, melynek linearizált alakja a következő:

$$\frac{W_{rel}}{\varphi_0} \frac{z_0}{\sqrt{x_0}} = \frac{1}{\beta} W_{rel} + \gamma \quad (90)$$



11. ábra. A sztírol/AIBN/50 °C rendszer adatai a (94) egyenlet szerinti ábrázolásban, inhibitor: (1) 1,2,3,4-dibenzopirén, (2) antracén

ahol φ_0 értéke a (29) egyenletből számítható, a

$$\gamma = \frac{k_4 k_6}{k_5 k'_5} \frac{m_0}{\sqrt{x_0}} \quad (91)$$

tengelymetszet pedig a láncregeneráció sebességi állandójával arányos. A (90) egyenlet gyakorlati alkalmazását a 11. ábrán mutatjuk be.

Ebben az esetben még egy további eltérés is fellép, nevezetesen, hogy a (89) egyenlet alapján számolt sztöchiometrikus koefficiens nem valódi konstans, hanem az inhibitor-koncentráció függvénye (μ_z). A sztöchiometrikus koefficiens valódi értékét a következő kifejezés adja meg:

$$\mu = \mu_z (1 + \beta \gamma / W_{rel}) \quad (92)$$

Ezzel kapcsolatban érdemes általában is megvizsgálni a sztöchiometrikus koefficiens problémáját. A (23) egyenlet kisebb átrendezéssel:

$$\mu = W_1 \frac{t_i}{z_0} \quad (93)$$

Eléggé nyilvánvaló, hogy a kísérleti adatokból (93) szerint számolva csak akkor kapjuk meg közvetlenül a sztöchiometrikus koefficiens valódi értékét, ha a vizsgált rendszerben a t_1/z_0 hányados értéke állandó marad. Ez a feltétel csak az egyszerű inhibíciónál teljesül, bármilyen melléreakció esetén viszont megszűnik az arányosság t_1 és z_0 között, mint azt a (44), (55), (65) és (77) egyenlet világosan mutatja. Melléreakció esetén tehát (93) alapján számolva koncentrációfüggő mennyiséget kapunk, pl. láncregeneráció esetén:

$$\mu_z = \frac{4\mu\bar{x}}{c'} \frac{I(z_0)}{z_0} \quad (94)$$

Kimutatható azonban, hogy a melléreakció típusától függetlenül

$$\lim_{z_0 \rightarrow 0} \mu_z = \lim_{z_0 \rightarrow 0} (w_1 t_1 / z_0) = \mu \quad (95)$$

A kísérletezők azonban gyakran nem különböztetik meg a két mennyiséget, ami hibás adatokat és elméleti konfúziót eredményez, mint ezt pl. a /28/ közlemény mutatja.

2.4. Néhány további megjegyzés

Mint az előző kinetikai analízisből kitűnik, az inhibeált polimerizáció kinetikáját az ötvenes és hatvanas években lefolytatott intenzív kutatások tisztázták. E vizsgálatok során meghatározták azokat az alapvető kinetikai összefüggéseket, amelyek a reakcióban részt vevő valamennyi komponens koncentrációjának időbeli változását kielégítő pontossággal leírják, nemcsak az egyszerű inhibíció, hanem különböző melléreakciók esetén is.

Ezek a melléreakciók bonyolítják ugyan a folyamat kinetikáját, elméleti nehézséget azonban nem okoznak. A folyamatot leíró differenciálegyenletek megoldhatók, és a melléreakciók sebességét alkalmasan kiválasztott módszerekkel esetenként közvetlenül mérni lehet. Megjegyzendő, hogy a melléreakciók sebességének növekedésével a meghatározott konstansok pontossága fokozatosan csökken.

Az inhibitorból képződő $R-Z^{\cdot}$ vagy Z^{\cdot} köztitermék gyökök kinetikai egyenletét a /14/ közleményben vezettük le elméletileg. Ennek az összefüggésnek a helyességét később közvetlen ESR mérésekkel is igazolni tudtuk /29/. Az intermedier gyökök ESR vizsgálatának ezen módszerét Jansen /30/

1968-ban más (nem polimerizációs) gyökös reakciókra is kiterjesztette és "spin trapping" módszernek nevezte el.

Mindezek ellenére az utóbbi évtizedben megjelent néhány közlemény /31--36/, amely az inhibeált polimerizáció kinetikai analízisével foglalkozik. Ezek a közlemények (amelyek /36/ kivételével alig hivatkoznak a korábbi eredményekre) lényeges, új eredményeket általában nem tartalmaznak és elvileg sem tartalmazhatnak: egy kinetikai problémának ugyanis csak egyetlen megoldása lehet. Az esetleges eltéréseket csak a szerzők által használt (rendszerint elég rosszul megválasztott) eltérő jelölések okozzák.

Az eddig tárgyalt analitikus vizsgálatokon kívül ismeretes egy komputerrel végzett numerikus vizsgálat is /37, 38/. A szerzők az inhibeált polimerizáció differenciálegyenlet-rendszerét Runge—Kutta módszerrel integrálták. A számolási idő csökkentésére (1969!) a szerzők a gyökkoncentrációkat stacionáriusnak fogadták el, és nem vették észre, hogy ilyen esetekre ismeretesek az analitikus megoldások! Még nagyobb baj azonban, hogy a szerzők a kiindulási differenciálegyenlet-rendszert hiányosan írták fel (dy/dt egyenletéből két tag hiányzik), így bár számításaik kvalitatíve tükröznek ugyan valamit egy inhibeált polimerizációból, kvantitatíve hibásak és a levont következtetések tévesek.

Gyakran tapasztalható bizonytalanság (még reakciókinetikusok között is) a stacionaritás (a Bodenstein-elv) alkalmazhatóságának kérdésében. Ennek a gyakorlatban jól használható kritériumát Szemjonov adta meg egy 1943-ban publikált dolgozatában /38/, amikor a Bodenstein-elvet általánosította. Az általánosított Bodenstein—Szemjonov-elv szerint egy láncreakció j -edik köztitermékének (R_j) koncentrációja akkor tekinthető stacionáriusnak, azaz akkor alkalmazható a

$$\frac{dr_j}{dt} \approx 0 \quad (96)$$

feltétel, ha a reakcióidő (t) kielégíti a következő egyenlőtlenséget:

$$t > \tau_j \quad (97)$$

ahol τ_j éppen R_j stacionárius élettartamát jelenti. A polimerizáció lánccvívó gyökeinek stacionárius élettartama a láncreakciók elméletének /39/ definíciója szerint:

$$\tau_{st} = \frac{r}{k_4 r^2} = \frac{r_{st}}{W_1} \quad (98)$$

Inhibitor jelenlétében a gyökök stacionárius élettartama (τ_z):

$$\tau_z = \frac{r}{W_1} = \frac{r_{st}}{W_1} \frac{1}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} = \frac{\tau_{st}}{\varphi + \sqrt{1 + \varphi^2}} \quad (99)$$

Nyilvánvaló, hogy inhibitor jelenlétében ($\varphi > 0$)

$$\tau_z < \tau_{st} \quad (100)$$

azaz inhibitor jelenlétében a polimerizáció korábban válik stacionáriussá, mint inhibitor távollétében. Miután a szokásos reakciókörülmények között $\tau_{st} = 0,1 \div 10$ sec, a szokásos inhibíciós idők tartománya pedig $t_1 = 1 \div 20$ h, így az inhibeált polimerizáció gyakorlatilag a $t = 0$ időpillanattól stacionáriusnak tekinthető. A stacionaritás figyelembe nem vétele tehát olyan teljesen indokolatlan matematikai bonyolítást jelent, amely semmiféle fizikailag értelmes eredményt nem adhat! Így manapság komputert csak az analitikus megoldások segítségével meghatározott inhibíciós állandók számértékének végző finomítására látszik célszerűnek használni.

3. Az inhibíció gyakorlata

3.1. Az iniciálási sebesség meghatározása

A fenti kinetikai eredményekből kitűnik, hogy az inhibíciókinetika központi problémáinak egyike az iniciálási sebesség meghatározása. Erre a célra csak olyan inhibitorok használhatók, amelyek csak egy elektronnal vesznek részt a polimer gyökkel lejátszódó reakcióban, vagyis feltételezhetjük, hogy az inhibíciós reakció csak egy elemi lépésből (pl. rekombináció) áll. Ilyen inhibitorok az átmeneti fémek ionjai [11] (pl. Fe^{3+}) és a stabilis szabad gyökök. Szerves oldószerekben való korlátozott oldhatóságuk miatt az előbbieket csak erősen poláris közegben alkalmazhatók. Az iniciálási sebesség legegyszerűbb és legpontosabb meghatározási módja a stabilis szabad gyökök használata. Az e célra alkalmazott stabilis szabad gyököknek a következő követelményeket kell kielégíteniük:

1. Megfelelő stabilitás a reakció körülményei között.
2. Csak a növekvő polimer gyökkel reagálhat.
3. Az inhibitor és a polimer gyök közti reakció terméke nem befolyásolhatja a polimerizáció további menetét.

A polimerizációs irodalomban korábban az a nézet uralkodott, hogy gyökös polimerizációs rendszerekben k_1 és $2k_1f$ a monomer és oldószer anyagi minőség-

gétől és koncentrációjától függetlenül állandó. Az utóbbi években azonban bebizonyosodott, hogy folyadékfázisú polimerizáció esetén k_1 és f értéke rendszerint függ a rendszer összetételétől. Az eddig vizsgált rendszerek két alaptípusra oszthatók.

I. Az elegyben mért iniciálási sebességi állandó additíve tevődik össze a tiszta komponensekben mért sebességi állandókból; pl. St/Bz (Bz = benzol) /1/, St/Do (Do = dioxán) /1/, EA/St/Bz /40/, St/CCl₄ /41/, MMA/DMF /42/, ST/MMA /43/.

Azok a rendszerek, melyekben az iniciálás sebességi állandója az összetételtől függetlenül konstans, az I. típus határesetének tekinthetők; pl. EA/Bz /44/, AN/DMF /45, 42/, MA/DMF /46/, BA/Bz /47/, MA/Bz /47/ és MA/Br-Bz /48/.

II. Az iniciálási sebességi állandó nem additíve tevődik össze a tiszta komponensekben mért értékekből. A $2k_1f = f(x_M)$ függvény (melyben x_M a monomer móltörtje az elegyben) különböző alakú lehet:

a) minimum görbe, pl. DEM/St (DEM = dietil-maleát) /49/, AN/BPA/DMF /50/ (az össz-monomerkoncentráció konstans, ezekben a kísérletekben csak a monomerek aránya változott az elegyben);

b) maximum görbe, pl. St/DMF /51/, AN/MMA/DMF /52/;

c) telítési görbe, pl. AN/MA/DMF /53/, EA/DMF /44/.

Jóllehet egyes esetekben az iniciálási sebességi állandó oldószerfüggését értelmezni lehet (pl. szelektív szolvatációval /44/), az ilyen függés jellegét általában nem lehet "megjósolni". Ezért elfogadhatatlan az a korábban általános gyakorlat, hogy az iniciálási sebesség közvetlen mérése helyett "plauzibilis" feltételezésekhez folyamodtak, ez a módszer ugyanis súlyos hibákhoz vezethet. A korrekt módszer az, hogy a $2k_1f$ értékét kísérletileg meghatározzuk az egész összetételi tartományban, majd az adott koncentrációhoz tartozó effektív $2k_1f$ értékkel számolunk minden egyes rendszerben.

Az iniciálás sebességének meghatározására leggyakrabban a Banfield gyököt /54/ használták. Több alifás nitroxil gyököt is vizsgáltak /55/, az e szerzők által észlelt eltérések a várható sztöchiometriától ($\mu = 1$) azonban ellentétben vannak az általános kísérleti tapasztalatokkal, és inkább az adott kísérletek hibáival értelmezhetők. A DPPH pikril-csoportja gyakran okoz erős, másodlagos retardálást /19, 15/, ezért az ugyanolyan stabilitású 1,1-difenil-2-(2,6-dinitrofenil)-hidrazil (DPDH) alkalmasabb inhibíciókinetikai vizsgálatokhoz /15/. Poláros monomerek vizsgálatánál egyes esetekben verdazil-származékokat /56, 57/, ill. a Koelsch gyököt tudták eredményesen

alkalmazni /43/. Kísérletileg gyakran észlelhető pszeudo-unimolekulás mel-lékreakció, a $t_i = f(z_0)$ összefüggés azonban leírható a (44) egyenlettel, amelynek paraméterei a (48) empirikus összefüggés felhasználásával közvet-lenül meghatározhatók.

3.2. Molekula-inhibitorok vizsgálata

Ha az inhibitor elektronszerkezete páros számú elektront tartalmaz, azaz diamágneses molekula, akkor abból csak páros számú, párosítatlan elektront tartalmazó szabad gyökkel reagálva képződhetnek diamágneses, további gyökös reakciókra képtelen molekulák. Ez azt jelenti, hogy molekulainhibitorok leg-alább 2 (esetleg 4 vagy 6) konszekutív elemi reakcióban alakulnak át inert végtermék molekulákká, azaz az inhibíció mechanizmusa többlépcsős, eseten-ként elég komplikált lehet.

3.2.1. Vinil monomerek mint inhibitorok

Két monomer elegyének polimerizációját általában kopolimerizációnak te-kintik. Ha azonban a reakció során képződő egyik gyök reakcióképessége sok-kal kisebb (pl. delokalizáció miatt), mint a láncvivő gyöké, akkor a folya-mat kinetikailag inhibícióvá válik. Egy ilyen példát az 1. ábrán mutattunk be: a sztírol egészen kis koncentrációban inhebeálja a vinil-acetát poli-merizációját, t_i lineárisan függ a sztírol koncentrációjától, a (23) egyen-letnek megfelelően /50/. (A kopolimerizáció, ill. az inhibíció közötti ki-netikai kritériumot a (70)–(73) egyenletek definiálják.) A vizsgált sztírol származékok relatív reakcióképességét (k_5/k_2), ill. sztöchiometrikus koef-ficiensét (μ), valamint ugyanezen vegyületek relatív metil-affinitását az 1. táblázatban mutatjuk be.

Az inhibíciós elemi reakció, a képződő rezonancia stabilizált gyök je-lentős delokalizációs energiájának felszabadulása miatt igen erősen exoterm, $\Delta H_5 = -176 \text{ kJ mol}^{-1}$ /18/. A relatív reakcióképesség hőmérsékletfüggéséből (20 és 60 °C között) a vinilacetát/AIBN/1,1-difenil-etilén rendszerben a következő Arrhenius paraméterek határozhatók meg:

$$E_5 - E_2 = -12,64 \text{ kJ mol}^{-1} \quad (-3,02 \text{ kcal mol}^{-1}) \quad (101)$$

és

$$\log A_5/A_2 = -0,492 \quad (102)$$

1. táblázat

Sztöchiometrikus koefficiensek és relatív reakcióképességek
(vinilacetát/AIBN/szubsztituált sztirol/50 °C)

Inhibitor	Sztöchiometrikus koefficiens μ_{k_5}	Az inhibitor relatív reakcióképessége k_5/k_2	Atomi lokali- zációs energia (L), β -egységekben	Relatív metil- affinitás 65 °C-on
Sztirol	0,065	40,8	1,704	23,3
p-Cl-sztirol	0,095	52,8	—	—
m-Cl-sztirol	0,078	55,3	—	—
p-CH ₃ -sztirol	0,095	39,2	—	—
m-CH ₃ -sztirol	0,090	38,9	—	—
α -metil-sztirol	0,625	14,7	1,703	27,2
1,1-difenil etilén	1,77	33,9	1,514	46,8
1,2-difenil etilén	—	2,73 ^a	2,158	2,80
1-vinil-naftalin	0,725	30,4	1,634	23,9
2-vinil-naftalin	0,183	48,5	1,684	—
9-vinil-antracén	0,975	38,0	1,405	12,9

^aA vegyület retarderként hat, csak a μ_{k_5/k_2} szorzat határozható meg, ezt tüntettük fel a táblázatban.

3.2.2. Aromás szénhidrogének

A többgyűrűs aromás szénhidrogének kedvelt modellvegyületek a gyökös reakcióképesség vizsgálatára, minthogy e vegyületek elméletileg könnyen vizsgálhatók kvantumkémiai módszerekkel.

A sztirol polimerizációjára ezek közül csak néhány gyakorol mérhető retarder hatást, és egyidejűleg több-kevesebb láncregeneráció is észlelhető. Imhibíciós periódust csak a tetracén okoz, ahol a kísérleti adatok az egyszerű imhibíció egyenleteivel írhatók le. Miután t_1 szigorúan lineáris függvénye z_0 -nak, így itt láncregeneráció sem lép fel /59/. Az imhibíciós állandók értéke $k_5/k_2 = 156$ (50 °C) és $\mu = 0,337$ (30–60 °C). Metil-metakrilát polimerizációjában viszont már a tetracén is csak retarderhatást gyakorol és kismértékű láncregeneráció is észlelhető egyidejűleg.

Vinil-acetát polimerizációjában az aromás szénhidrogének lényegesen erősebb inhibitornak bizonyultak és láncregeneráció sem észlelhető, összhangban a vinil-acetát lényegesen kisebb reakcióképességével. A lineárisan anellált aromás szénhidrogének reakcióképessége rohamosan növekszik az aromás gyűrűk számával /60/, az anguláris anelláció viszont csökkenti a reakcióképességet az alapvegyülethez képest /61/.

Minthogy a primer gyökaddícióhoz egy π -elektront kell kiszakítani az aromás π -elektronrendszerből, a reakcióképességnek elméletileg az atomi lokalizációs energiával (L) kell korrelálnia. Valójában, amint azt Kooyman és Farenhorst /62/ 1953-ban az aromás szénhidrogénekre történő CCl_3 gyök addíció vizsgálatával bizonyította, a sebességi állandó logaritmusa lineárisan változik az atomi lokalizációs energiával. Szwarc és munkatársai /63/ kiterjedt vizsgálatokat végeztek a metilgyökök addíciójával és a szingulet-triplet gerjesztés energiáját (E_{ST}) használták a reaktivitás jellemzésére. Az L és E_{ST} mennyiségek nincsenek szigorú elméleti összefüggésben egymással, kísérletileg azonban viszonylag szoros korreláció mutatható ki köztük. Szwarc a későbbiekben lokalizációs energiákkal is számolt /64/. Később Koutecky és munkatársai kimutatták, hogy az alternáló szénhidrogének minden reakcióképességi indexe kölcsönös korrelációban van egymással /65/.

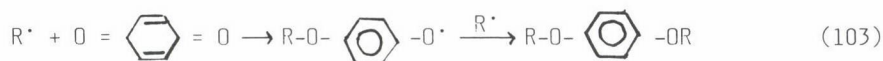
A vinil-acetát polimerizációjában meghatározott k_5/k_2 reaktivitások ténylegesen kielégítő korrelációt mutatnak az atomi lokalizációs energiákkal, az összefüggés azonban nem teljesen lineáris /61/.

A kísérletileg meghatározott sztöchiometrikus koeficiens értékek (μ) lényegesen kisebbek az elméletileg levezetett értékeknél (μ_{elm}). A $\mu_{kís}/\mu_{elm}$ hányados adott monomerre közelítőleg konstansnak tekinthető (sztirolra 0,21, vinil-acetátra 0,50) /63/. Az ilyen sztöchiometriai anomáliák magyarázatát lásd a 3.3. pontban.

3.2.3. Kinonok

A kinonok a gyökös polimerizáció leggyakrabban vizsgált inhibitorai.

Szwarc /66/ számos benzo- és nafto-kinon metilaffinitását vizsgálva arra a következtetésre jutott, hogy a metilgyökök a kinonok $\text{C}=\text{C}$ kettőskötését támadják. Valószínű, hogy más, igen reakcióképes gyökök (pl. fenilgyökök) hasonló mechanizmus szerint reagálnak. Kevésbé reakcióképes (delokalizált elektronszerkezetű) gyökök viszont Waters és munkatársai /67/, ill. Bevington és munkatársai /68/ szerint a kinon oxigénatomját támadják, aminek eredményeképpen hidrokinon mono- és (főként) di-éterek keletkeznek végtermékként:



A jelzett vegyületekkel végzett vizsgálatok azonban azt mutatták, hogy az inhibíciós periódus alatt képződő polimermolekulába átlag $n_z = 1,7 \div 1,85$ kinonmolekula épül be /68/, azaz a reakció tényleges mechanizmusa bonyolultabb. Az mindenesetre világos, hogy az inhibíciós elemi reakcióban a kinoidális π -elektronszerkezet benzoidálissá, azaz aromás szerkezetté alakul (ellentétben az aromás szénhidrogéneknel lejátszódó reakcióval, ahol egy vagy több gyűrű elveszti az aromás jellegét). Breitenbach /69/ vizsgálatai szerint sztirol és metil-metakrilát polimerizációjában a reakcióképesség logaritmususa a kinonok redoxi potenciáljának (E^0) lineáris függvénye, Bartlett és munkatársai /71/ szerint viszont ez az összefüggés nem lineáris. Igen részletes vizsgálataink szerint sztirol polimerizációjában reakcióképességük alapján a kinonok 3 csoportra bonthatók:

1. Benzo-kinon és szubsztituált származékai /72, 73, 74/.
2. A benzo-kinon halogénszubsztituált származékai /20/.
3. Többgyűrűs kinonok /74/.

A korábbi vizsgálatok /72, 73/ megerősítették Breitenbach /69/ megállapítását, amely szerint $\log k_5/k_2$ értékét alapján E^0 határozza meg. A későbbi, 2,5 és 2,6 helyzetben térigényes szubsztituenseket tartalmazó származékok vizsgálata /74/ azonban azt mutatta, hogy a szubsztituensek által okozott térgátlás esetenként $1 \div 1,5$ nagyságrenddel is csökkentheti a reakcióképességet. E két tényező egyidejű számításba vétele viszont a relatív reakcióképesség igen pontos leírását teszi lehetővé.

A halogénszubsztituált kinonok sztirollal töltésátviteli komplexet képeznek /20/. A komplexképződés jelentősen megnöveli a reakcióképességet. Az észlelt effektus az inhibíciós elemi reakció transzmissziós koeficiensének (κ) növekedésével volt értelmezhető /75/. (E reakciók többsége kvantumkémiailag szempontból az ún. nem-adiabatikus reakciók csoportjába tartozik.)

Többgyűrűs kinonok reakcióképességét a redoxipotenciálon kívül a kinoidális \rightarrow benzoidális szerkezeti átalakuláshoz rendelhető delokalizációs energiaváltozás (ΔE_D) is befolyásolja: ΔE_D növekedésével $\Delta \log k_5/k_2$ csökken.

Vinil-acetát polimerizációjában /76/ a kinonok többsége olyan nagy reakcióképességet mutat, hogy k_5/k_2 értéke a szokásos metodikával nem mérhető, kivéve néhány $E^0 \approx 0,5$ körüli kinont. Az inhibíciós mechanizmus is bonyolultabbnak tűnik, nem zárható ki, hogy egyes esetekben a gyökök a kinon C=C kötése mentén is támadhatnak.

A sztöchiometrikus koeficiensnek meglepően alacsonyok: $\mu_{k_{is}} = 0,16 \div 1,5$, a kinon szerkezetétől függően. A durokinon adatai ($k_5/k_2 = 83$, $\mu_{k_{is}} = 0,72$)

2. táblázat

Különböző kinon-származékok sztöchiometrikus koefficiense (μ), relatív reakcióképesége (k_5/k_2) és redoxi potenciálja (E^0) a sztírol/AIBN/50 °C rendszerben

	μ	$(k_5/k_2)_{\text{kís.}}$	$(k_5/k_2)_{\text{szám.}}^*$	E^0 (V)
1. 1,4-benzokinon (BQ)	1,26	520	630	0,711
2. 2-Me-BQ	1,48	227	264	0,653
3. 2,3-di-Me-BQ	0,70	110	83	0,588
4. 2,5-di-Me-BQ	1,05	89	95	0,604
5. 2,6-di-Me-BQ	0,89	154	136	0,607
6. Tri-Me-BQ	0,65	25	28	0,529
7. Tetra-Me-BQ	0,5	4,4	4,3	0,475
8. 2,5-Me,i-Pr-BQ	1,18	56	61	0,597
9. 2,5-di-i-Pr-BQ	1,56	32	31	0,595
10. 2,6-di-i-Pr-BQ	1,79	95	112	0,590
11. 2-t-Bu-BQ	1,62	235	170	0,636
12. 2,5-di-t-Bu-BQ	1,36	4,3	4,3	0,558
13. 2,6-di-t-Bu-BQ	1,86	61	55	0,506
14. 2-OMe-BQ	1,08	193	207	0,642
15. 2,5-di-OMe-BQ	1,00	15	16	0,476
16. 2,6-di-OMe-BQ	0,91	50	67	0,530
17. 2,6-di-Br-BQ	0,60	440	418	0,744
18. 1,4-naftokinon	0,78	50	47	0,484
19. 3,8-pirénkinon	1,65	367	225	0,666
20. 4,4'-difenokinon	0,73	~3000	2700	0,954
21. 1,2-naftokinon	1,15	605	688	0,576
22. 1,2-antrakinnon	1,49	248	186	0,489
23. 1,2-fenantrénkinon	0,90	2200	2126	0,651
24. 9,10-fenantrénkinon	1,61	168	142	0,471
25. 5,6-krizénkinon	1,97	90	129	0,465

*A para-kinonok (1-20) k_5/k_2 értékeit a $\log k_5/k_2 = 3,744 E^0 - 0,1405$ egyenlettel, az orto-kinonokét (21-25) pedig a $\log k_5/k_2 = 6,534 E^0 - 0,9261$ egyenlettel számítottuk. A szubsztituált 1,4-benzokinonoknál a sztérikus effektust a T. L. Simándi, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 21, 865 (1985) közleményben foglaltak alapján vettük számításba.

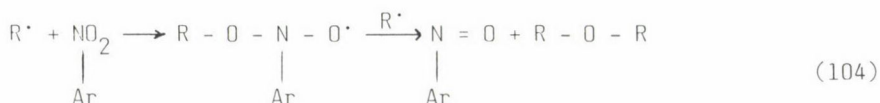
kielégítően egyeznek Bartlett /23/ méréseivel. (Megjegyzendő, hogy Bartlettnek a $\mu_{\text{kís}} = 1$ értékhez fűzött ad hoc interpretációja ma már nem tartható.) A sztöchiometrikus koefficiens értékek sztírol polimerizációjában is anomálisak /1, 72--76/.

Yassin és munkatársai több közleményt publikáltak kinonok inhibíciós mechanizmusának vizsgálatáról. Első közleményükben /77/ még arra a megállapításra jutottak, hogy az uralkodó mechanizmus a polimerlánc "szubsztitúciója" a kinon gyűrűbe. Későbbi közleményükben /28/ viszont a polimergyökről a kinonra történő elektronátmeneten alapuló mechanizmust javasolnak. Úgy tűnik azonban, hogy az alkalmazott koncentrációviszonyok ($z_0/x_0 = 0,67!$) drasztikusan eltérnek a kinetikai mérések körülményeitől és az alkalmazott metodika

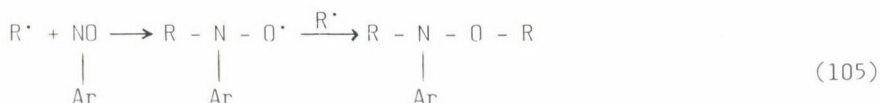
sem biztosít megfelelő oxigénmentességet. (A klóranil nagy koncentrációban dehidrogénező ágensként használható preparatív célokra.) Így nem meglepő, hogy kísérleteik mind Bevington inhibitor beépülési vizsgálataival /68/, mind a köztitermék gyökök ESR vizsgálatával /76, 79/ ellentmondásban vannak.

3.2.4. Aromás nitrovegyületek

Az első inhibíciókinetikai vizsgálatokat aromás nitrovegyületekkel még a negyvenes években végezték /80, 81/, alaposabb kinetikai tanulmányozásukat azonban Bartlett és munkatársai vizsgálatai /23, 24, 82/ jelentették. Megállapították, hogy sztirol és vinil-acetát polimerizációjában a láncvivő gyökök a nitrocsoport oxigénatomján támadnak. A további vizsgálatok /83, 21/ során kiderült, hogy elektron-akceptor szubsztituensek növelik a nitrocsoport reakcióképességét, és az jól leírható a Hammett egyenlettel (sztirol esetén $\rho = +1,3$). Sztirol szubsztituált trinitro-benzolokkal inhibeált polimerizációjában egyetlen nitrocsoport $2,73 \div 3,78$ láncvivő gyököt dezaktivál. Vinil-acetát szubsztituált mononitro-benzolokkal inhibeált polimerizációjában /84/ μ_{kis} értéke 1,33 (p-F) és 2,85 (p-OH) között változott. Ezekből az adatokból következően az inhibíció mechanizmusának 4 konszekutív elemi reakcióból kell állnia:



és



A (105) reakció lejátszódását Waters és munkatársai /85/ közvetlenül is igazolták, a nitrozo-benzol és a 2-ciano-2-propil gyök reakciójában majdnem kvantitatív termeléssel keletkezett a megfelelő hidroxilamin-származék.

A vinil-acetát polimerizációja különösen alkalmasnak bizonyult a szubsztituens hatás tanulmányozására gyökök reakciókban, miután semmilyen mellékreakció nem lép fel, és a paraméterek az egyszerű inhibíció egyenleteivel ((23) és (31) egyenletek) számíthatók. Mindösszesen 34 szubsztituenst vizsgáltunk /84/, mind orto, mind p-helyzetben, k_5/k_2 értéke 3,82 (p-NH₂) és 165,3 (p-SO₂-Cl) között változott. Ezen eredmények alapján sikerült igazolni, hogy a Hammett konstansok Taft szerinti felbontása:

$$\sigma_p = \lambda \sigma_I + \sigma_R \quad (106)$$

és

$$\sigma_m = \sigma_I + \alpha \sigma_R \quad (107)$$

ahol σ_I és σ_R a szubsztituens konstansok induktív és mezomer komponensei, gyökös reakciók leírására is nagy pontossággal alkalmazhatók, λ és α szám-szerű értéke azonban kissé különbözik az ionos reakcióknál tapasztaltaktól.

A lényegesen nagyobb reakcióképességű sztírol monomer polimerizációjára mono- és dinitro-benzol származékok csak retarder hatást gyakorolnak, ami a (90) egyenlettel kvantitatíve leírható /27/. Az így meghatározott k_6 állan-dók azonban a Hammett állandók függvényében ellenkező menetet mutatnak, $\rho_6 = -0,9$, ami teljes egyezésben van a gyökös reakcióképesség elméletével.

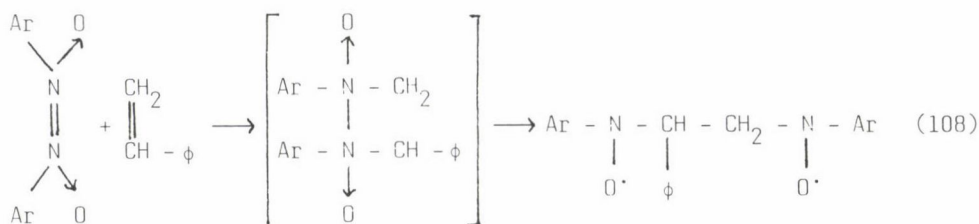
Az alifás nitrovegyületek közül a 2-fluoro-2,2-dinitro-etanol gyenge retardáló hatását észlelték MMA polimerizációjában /86/. A kinetikai adatok a (90) egyenlettel írhatók le kvantitatíve.

3.2.5. Nitrozo vegyületek és nitronok

Bár már Foord /80/ megfigyelte, hogy a nitrozo-benzol a sztírol poli-merizációjának erős inhibitora, és az erősen telítetlen jellegű N=O kötés gyökaddíciós hajlamát preparatív vizsgálatok /85/ egyértelműen igazolták, az aromás nitrozovegyületek szisztematikus vizsgálata csak a hatvanas évek-ben kezdődött el. A sztírol és a MMA inhibeált polimerizációjára gyakorolt hatásuk alapján a nitrozovegyületeket két csoportra kell bontani:

1. Aromás nitrozo vegyületek.
2. N-nitrozo vegyületek.

Ingold /87/ preparatív vizsgálatai szerint az aromás nitrozovegyüle-tek könnyen reagálnak egyes vinilmonomerek C=C kötésével. Ezt a mellékreak-ciót sztírolnál is észlelni lehet, de különösen gyors MMA esetén. E direkt reakció MMA-nál minden nitrozovegyület esetén pszeudounimolekuláris, St-ban viszont csak egészen kis koncentrációknál unimolekulás, nagyobb koncent-rációknál a nitrozovegyületekre nézve pszeudo-bimolekulás, kivéve a p-nit-rozo-anilint és N-szubsztituált származékait, ahol mellékreakció egyáltalán nem lép fel /18/. Fotometriásan igazolható, hogy MMA-ban a nitrozo vegyüle-tek disszociált, míg az apoláris St-ban részben vagy teljesen dimerizált formában vannak jelen, kivéve a p-nitrozo-anilin származékokat, amelyek nem képesek dimerizációra. Mindezek alapján nyilvánvaló, hogy MMA-val a nitrozo vegyület "monomer" formája, sztírollal viszont a nitrozo vegyület cisz-dimerje reagál /16/, valószínűleg a következő reakció szerint:



A MA /88/ és AN /89/ polimerizációjában, 6-nitrozo-m-krezol, p-nitrozo-dimetil-anilin és p-nitrozo-difenil amin esetén ez a mellékreakció nem volt észlelhető, a $t_i = f(z_0)$ összefüggések teljesen lineárisnak bizonyultak.

A C-nitrozo-vegyületek gyökös reaktivitása olyan nagy, hogy dilatometriásan nem /17, 18, 90/ vagy alig /88, 89/ mérhető. Csak a 6-nitrozo-m-krezol reaktivitása mérsékelt, mind AN ($k_5/k_2 = 255$, 50°C), mind MA ($55,5$, 50°C) polimerizációjában. Ez az inhibitor esetleg tautomer formában, mint kinon-monoxim reagál. Az aromás nitrozovegyületeket nagy reakcióképességük par excellence alkalmassá teszi gyakorlati inhibíciós célokra, az inhibitor kiválasztásánál azonban tekintettel kell lenni a fenti mellékreakcióra.

A preparatív vizsgálatok /85/ alapján, a (105) egyenletnek megfelelően μ_{elm} várható értéke 2. A kísérletek ennél általában alacsonyabb értéket eredményeznek; a St/AIBN rendszerben meghatározott $\mu_{\text{kís}}$ értékeket a 3. táblázat tartalmazza.

A táblázatból látható, hogy az aminocsoporton lévő szubsztituensből függetlenül, a különböző p-nitrozo-anilin-származékok $\mu_{\text{kís}}$ értéke a kísérleti hibahatáron belül ($\pm 5\%$) konstans. Az aromás gyűrűs szubsztituensei azonban erősen befolyásolják $\mu_{\text{kís}}$ értékét, a p-Cl származék esetén pl. az elméleti értéknek mindössze 1/6-a mérhető. A $\mu_{\text{kís}}$ értéke mind St-nál, mind MMA-nál a hőmérséklettől függetlennek bizonyult.

Az N-nitrozo-difenilamin /1, 91/ $\mu_{\text{kís}}$ értéke lényegesen eltér az előzőektől; $\mu_{\text{kís}}$ értéke hőmérsékletfüggő, a reakcióképessége pedig -- eltérően az összes többi inhibitortól -- a hőmérséklet emelkedésével növekszik.* Az észlelt eltérések annak a ténynek figyelembevételével értelmezhetők, hogy az N-N kötés viszonylag gyenge, úgyhogy magasabb hőmérsékleten az inhibitor $\text{Ph}_2\text{N}^\cdot$ gyökre és NO-ra disszociál. A növekvő gyök addíciójakor a nitrogén-oxid nitrozovegyületté alakul, mely aztán két további gyökkel képes reagálni. Ezen vegyületek μ_{elm} értéke tehát 4.

*A görbék számozása a /91/ 2. ábráján nyilvánvalóan hibás, felcserélendő!

3. táblázat

Nitrozovegyületek sztöchiometrikus koefficiense
sztirol/AIBN rendszerben



Q, ill. a vegyület neve	t, °C	μ
1. p-NH ₂	50	1,66
2. p-NHCH ₃	50	1,60
3. p-N(CH ₃) ₂	50	1,67
4. p-N(CH ₃) ₂	60	1,54
5. p-N(C ₂ H ₅) ₂	50	1,56
6. p-NHPh	50	1,48
7. p-NPh ₂	50	1,55
8. -H	50	0,83
9. p-CH ₃	50	1,68
10. p-C ₂ H ₆	50	1,27
11. o-C ₂ H ₆	50	1,70
12. p-OH	50	1,60
13. p-OCH ₃	50	1,01
14. p-Cl	50	0,33
15. 1-nitrozo-2-naftol	50	1,39
16. 2-nitrozo-1-naftol	50	1,26
17. N-nitrozo-difenilamin	50	3,82
18. N-nitrozo-difenilamin	60	3,58
19. N-nitrozo-difenilamin	70	2,70

Az aromás aldonitronok a sztirol hatásos inhibitorainak bizonyultak /92/. Erre a célra meta- és para-szubsztituált α -aril-N-fenil-nitronokat alkalmaztak. Az elsődleges gyökaddíció stabil nitroxilgyököt eredményez, a nitrozovegyületek reakcióihoz hasonlóan. Az inhibíciós periódus hossza minden vizsgált aldonitron esetén az inhibitor kezdeti koncentrációjának nem lineáris függvénye, vagyis számításba kell venni egy az inhibitorot fogyasztó mellékreakciót is. Huisgen és munkatársai vizsgálatai szerint dipoláros cikloaddíció játszódik le, izoxazolin keletkezése közben. A reakcióképességi adatok /92/ a Hammett-Taft egyenletnek megfelelő, jelentős szubsztituenshatást mutatnak, $\rho = +0,86$.

A nitroxilgyökök rendkívüli stabilitása miatt a C-nitrozo-vegyületek és a nitronok igen alkalmasak ESR vizsgálatok céljára /1, 16, 29, 94/. Ezen reakciók közben, az igen nagy k_5 értékek miatt a köztitermék-gyökök koncent-

rációja (lásd (13) egyenlet) gyakran elérheti a 10^{-6} - 10^{-5} , sőt egyes esetekben a 10^{-4} mol/dm³ értéket. Az ESR vizsgálatok, melyek közvetlen információkat szolgáltatnak a köztitermék-gyökök természetére és szerkezetére vonatkozóan, jelentősen elősegítik az inhibíció mechanizmusának egyértelmű meghatározását.

3.2.6. Egyéb, addíciós mechanizmusú inhibitorok

A régebbi polimerizációs irodalom /95/ a fenil-acetilént a sztírol polimerizációjának erős inhibitoraként tartja számon, amely 0,01% fölötti koncentrációkban csökkenti a polimerizáció sebességét és a képződő polimer molekulasúlyát. Az újabb vizsgálatok /96, 97/ ezt nem támasztják alá: a fenil-acetilén, inhibíciónál szokatlan nagy koncentrációban (0,5 mol/dm³) mindössze 30%-kal csökkenti a St polimerizáció sebességét. A retarder hatás MMA polimerizációjában erősebb, ugyanezen koncentrációnál a sebesség 1/4-1/6-ára csökken, a fenil-acetilén p-helyzetű szubsztituensétől függően.

Kice /98/ tanulmányozta néhány, a 6-helyzetben szubsztituált fulvén-származék hatását a MMA polimerizációjára és retarder hatást észlelt. Ezenkívül láncregenerációt is ki lehetett mutatni. Mi négy dibenzofulvén-származék /99/ inhibíciós hatását vizsgáltuk a vinil-acetát polimerizációjában, mely sokkal nagyobb reakcióképességű növekvő gyököket szolgáltat. A kapott $\mu_{kís}$ értékek (1,98 ÷ 2,14) összhangban voltak a várható μ_{elm} értékkel, tehát ebben a rendszerben egyszerű, kétlépéses inhibíció játszódik le. Az egyetlen kivétel a 6-fenil-származékra kapott $\mu_{kís} = 4,12$ érték, aminek a magyarázatára fel kell tételezni, hogy az inhibíció primer terméke disszociációval két stabil gyököt szolgáltat, amelyek további két növekvő gyököt dezaktiválnak. A feltételezett mechanizmust a köztitermék-gyök szerkezetének ESR vizsgálatával bizonyítottuk. A reakcióképesség a 6-helyzetben lévő szubsztituens(ek) van der Waals rádiuszának növekedésével csökken.

Az aromás azo-vegyületek inhíbeáló vagy retardáló hatását számos monomer polimerizációjában megfigyelték, ilyenek pl. a sztírol /100, 101/, izoprén /102/, vinil-acetát /103, 104/, vinilklorid /104/ és metil-metakrilát /104, 105/. Tanulmányoztuk /106/ néhány 3,3'- és 4,4'-diszubsztituált azobenzol inhibíciós hatását a vinil-acetát AIBN-nel iniciált polimerizációjában, 50 °C-on. Ezen vegyületek inhibíciós hatása annak tulajdonítható, hogy gyök-addíciós reakcióban vesznek részt, miközben kevésbé reaktív, hidrazil-típusú gyök keletkezik belőlük. Az inhibíció mechanizmusát ESR és kinetikai (sztöchiometrikus) vizsgálatokkal támasztottuk alá. A k_5/k_2 értéket 9 szubsztituensre határoztuk meg. Az aromás azo-csoport gyökös reakcióképességét

elektron-donor-szubsztituensek csökkentik, elektron-akceptorok pedig növelik. A szubsztituenshatást jól lehet értelmezni a Hammett-egyenlettel: $\rho = +0,53$. A $\mu_{\text{kís}}$ értékek ($1,71 \div 2,17$) a kísérleti hibahatárok ($\pm 5-8\%$) figyelembevételével igen közel állnak az elméletihez.

Egy közlemény /107/ beszámol a trifenil-formazán és származékai inhibíciós hatásáról a MMA polimerizációjában, az alkalmazott módszer (DSC) azonban nem alkalmas pontos kinetikai adatok meghatározására oxigénmentes körülmények között.

Sugiyama és munkatársai /108/ szerint az 1,1,4,4-tetra-fenil-2-tetrazén retarderként viselkedik a MMA polimerizációjában.

Már Staudinger és munkatársai /109/ korai vizsgálata óta ismeretes, hogy a molekuláris oxigén egyes monomerek polimerizációjában inhibíciós periódust vált ki. 1,1-difenil-etilén /109/, ill. MMA /110/ polimerizációjában a képződő alternáló kopolimert is sikerült izolálni. Az ötvenes évek vizsgálatai /111–112/ további bizonyítékokat szolgáltatottak, a folyamat kinetikáját is tanulmányozták /113/ és meghatározták a folyamat Arrhenius-paramétereit /114/. Bár az oxigén, triplet alapállapotánál fogva, igen reakcióképes a gyökökkel szemben, tárolási inhibitornak nem használható, mivel zárt edényben a mennyisége csekély. Magasabb hőmérsékleten pedig a keletkezett polimer peroxid elbomlik, a polimerizációt iniciálni képes gyökök keletkezése közben.

3.2.7. Transzfer mechanizmusú inhibíció

Ha az (5) reakcióban képződő Z^{\cdot} gyökök reaktivitása elég kicsi, akkor csak a (7) keresztletörésben tudnak tovább reagálni, és a folyamat inhibíciónak tekinthető (lásd 2.1.). Z^{\cdot} kis reaktivitása úgy is fogalmazható, hogy az (5) reakcióban felszakadó $Z-X$ kötés disszociációs energiájának ($D/Z-X$) kell elég kicsinek lennie. Ezt a feltételt elég sok kötés teljesíti. Ezek közül mi a C-H, O-H és N-H kötések gyökös cserereakcióival fogunk foglalkozni, miután ezek tekintetében találunk az irodalomban szisztematikus vizsgálatokat. Ha $X=H$, akkor a szóba jövő vegyületek általában antioxidánsként ismereteseek, ezek ugyanis az oxidációs láncreakcióban kellő sebességgel képesek reagálni a láncvivő peroxil gyökökkel:



de Z^{\cdot} kis reaktivitása folytán nem vagy csak igen lassan lépnek láncregenerációs reakcióba:



Ennek megfelelően, jelenlétükben (109) sebességétől függően az oxidációs reakció retardálása vagy inhibíciója figyelhető meg. A téma igen újkeletű tárgyalása /115/-ben található.

A fenolok hatása. Régóta ismeretes, hogy a sztirol monomerben oldott oxigén okozta inhibíciós periódus fenolok jelenlétében többszörösére növekszik /116/, míg oxigént nem tartalmazó rendszerben pl. a hidrokinon a polimerizáció sebességét nem befolyásolja. Sokáig úgy tűnt, hogy a fenolok csak a peroxigyökökkel lépnek reakcióba /117/, széngyökökkel nem. A jelenséget úgy sikerült értelmezni, hogy a fenolok oxigén jelenlétében kinonná oxidálódnak, és a gyökös polimerizációt tulajdonképpen e közismerten aktív inhibitorok gátolják meg /118/. Megjegyzendő, hogy az ilyen irányú vizsgálatok zömét sztirollal végezték, ami a probléma vizsgálatára nem elég szerencsés. A polisztirolgyök reakcióképessége ugyanis viszonylag csekély, a poláris jellegű fenolok pedig sztirolban elég rosszul oldódnak. E két tényező eredményeképpen egyszerűbb fenoloknak az elérhető koncentrációknál kifejtett hatása — oxigén nélküli rendszerben — az észlelési határt alig lépi túl.

A polimerizációs technika fejlődésével sikerült ugyan a fenolok kismértékű retardáló hatását észlelni oxigén távollétében is /119, 120/, a jelenséget azonban láncátvitelnek tekintik. Fenolok vinil-acetát polimerizációjára kifejtett hatását Bird és Russel /121/ vizsgálta. Néhány szubsztituált fenol láncátviteli konstansát határozták meg, egyrészt a polimerizációs fok mérése alapján, másrészt sebességi adatokból /122/.

Igen rendszeres vizsgálatokról számol be a /123/ közlemény, amely 34 szubsztituált fenol-származék inhibíciókinetikai paraméterét tartalmazza vinil-acetát polimerizációjában, 50 °C-on. A reaktivitási adatok a legjobb korrelációt a Hammett-egyenlet szerint az elektrofil szubsztituens konstanssal (σ^+) adták, ahol az adatok szórása nem haladta meg a $\pm 30\%$ -ot:

$$\log c\beta = 0,34 - 1,52 \sigma^+ \quad (111)$$

ahol β a (17), (18) és (29) egyenlet szerint számítható konstans, c pedig az ekvivalens reakciócentrumok számának reciproka /123/.

Jelentősebb negatív eltérés csak a terc-butil szubsztituenseknél észlelhető, ami sztérikus gátlással értelmezhető, továbbá a -F, -Cl és -Br szubsztituensek σ^+ értéke szorul kisebb korrekcióra.

A fenolok és a polivinil-acetát gyök közti reakció sebességmeghatározó lépése a fenol és a gyök közötti hidrogénatom-átmenet. Ennek kísérleti bizo-

nyítéka egyrészt az O-alkil és O-acil származékok igen csekély reaktivitása, másrészt a fenolok deutériumszármazékaival mért kinetikus izotóp effektus /124/. Mivel a deuterált fenolok és a rendszerben jelen lévő nedvesség között gyors izotópcseré játszódik le, az izotópeffektus csak úgy mérhető, ha a monomert előzőleg nehéz vízzel telítjük. A fenolok elektrontaszító szubsztituensei a kinetikus izotóp effektust fokozzák.

A kinetikus izotóp effektus nagy, $k_5^H/k_5^D = 4,8$ (fenol) és 15,5 (tetrametil-fenol). A μ_{k1s} érték -- a viszonylag nagy hibahatár figyelembevételével -- közel van az elméletihez ($\mu_{k1s} = 1,5 \pm 0,4$).

Az aromás aminok hatása. Szubsztituált anilin-származékok a vinilacetát polimerizációját inhibeálják vagy retardálják. A 23 vizsgált származék /125/ reakcióképessége két nagyságrenden belül változik. Az N,N-diszubsztituált anilin származékok (amelyek N-H kötést nem tartalmaznak) gyakorlatilag inertnek tekinthetők. A fenoloktól eltérően, az anilinszármazékok reakcióképességét már kisméretű orto-szubsztituensek (Cl, $-CH_3$ stb.) is erősen csökkentik.

Ugyanebbe a csoportba tartoznak azok az N-heterociklikus vegyületek is, amelyek N-H kötést tartalmaznak. A fentiazin reakcióképessége pl. a legaktívabb nitrozovegyületekkel hasonlítható össze a metil-akrilát polimerizációjában /88/. A sztöchiometria normális ($\mu_{k1s} = 1,93$), azonban kismértékű láncregeneráció észlelhető 50 °C-on.

A p- és m-szubsztituált anilin származékok reakcióképessége kielégítő pontossággal leírható a Hammett-egyenlettel, elektrofil szubsztituens-konstanstokkal:

$$\log k_5/k_5^H = -0,6 \sigma^+ \quad (112)$$

A C-H kötés homolitikus szakadása a polimerkémiában a láncátviteli reakció sebességmeghatározó lépéseként ismeretes. Egyes speciális szerkezetű szénhidrogének esetében azonban valódi inhibíció lép fel. A vizsgált 14 vegyület közül /126/ a 9,10-dihidroantracén ($\beta = 350$) és az 5,12-dihidrotetracén ($\beta = 432$) bizonyult a legreakcióképesebbnak.

A transzfer reakciók hőmérsékletfüggésének tanulmányozása során azt az érdekes megfigyelést lehetett tenni, hogy az egyes reakciók aktiválási energiája (E) és preexponenciális faktora (A) nem független egymástól, hanem kielégíti a következő lineáris korrelációt /127/:

$$\log A = \log A_0 + \gamma E \quad (113)$$

ahol $\log A_0$ és γ az adott reakciótípusra jellemző állandók. E jelenséget a reakciókinetikai irodalom kompenzációs effektusnak nevezi. A vizsgálatok szerint e reakcióknál:

$$\gamma > \frac{1}{2,3 RT} \quad (114)$$

Ebben az esetben a preexponens változása az uralkodó, ezért az általános gyakorlattal ellentétben, a sebességi állandó értéke az aktiválási energiával nő (ún. túlkompenzáció).

Antioxidáns jellegű inhibitorok használatánál O_2 jelenlétében érdekes szinergizmus figyelhető meg: az inhibíciós hatás sokkal erősebb, mint oxigénmentes körülmények között. A jelenség vizsgálatával és kinetikai tárgyalásával az utóbbi időben többen foglalkoztak /128–130/, fenol-típusú inhibitorok alkalmazásával, St, MMA, akrilsav polimerizációjában. Jóllehet az antioxidánsok a gyökös polimerizáció gyenge inhibitorai, az iparban ma is igen elterjedten alkalmazzák őket, annak ellenére, hogy zárt tartályban, az oxigén elfogyása után stabilizáló hatásuk megszűnik.

Összefoglaló közleményünk korlátozott terjedelme miatt az összes vizsgált inhibitor inhibíciókinetikai paramétereinek közlésére nincs módunk. A maga idejében gyakorlatilag teljes kompilációnak volt tekinthető Ulbricht táblázata /131/ a k_5 adatok tekintetében, és igen sok μ érték található /1/-ben.

3.3. A sztöchiometrikus anomáliák értelmezése

Az inhibíciós módszerrel történő iniciálási sebességmeghatározás alapvető problémáját az inhibíciós reakció sztöchiometriája okozza.

Molekulainhibitorok esetén általános szabálynak látszik, hogy kísérleti sztöchiometrikus koeficiensük lényegesen kisebb az elméletinél. Ebből viszont az következik, hogy e mennyiség kísérleti meghatározása nem mellőzhető, hiszen "elméleti" (szigorúan véve spekulatív) sztöchiometrikus koeficiens érték használatával az iniciálás sebességében esetleg két nagyságrendnyi hibát követhetünk el. Ily módon érthetővé válik az a sok ellentmondásos adat, amelyet az irodalomban az inhibíciós módszer alkalmazásával kaptak, valamint az irodalomban észlelhető szkeptikus álláspont az inhibíciós módszer alkalmazhatóságára vonatkozóan. Kétségtelen tény, hogy a sztöchiometria szempontjából "megbízható" inhibitornak csak az első csoport inhibitorai tekinthetők, azonban ezek alkalmazásánál is kellő körültekintéssel kell eljárni.

Az észlelt sztöchiometrikus anomáliákat megkíséreltük különböző, többé-kevésbé triviális reakciósémák feltételezésével számításba venni. Ezek a reakciósémák, amelyek többnyire párhuzamos mellékreakciókon alapultak, a szisztematikus ellenőrző vizsgálatok során rendre ellentmondásosnak bizonyultak, minek következtében kénytelenek voltunk új utat keresni az észlelt jelenségek értelmezésére.

Az inhibitorok reakcióképességében mutatkozó törvényszerűségek, melyek ismertetésére most nem térhetünk ki, arra engednek következtetni, hogy az inhibíciós reakció az inhibitorok eltérő kémiai természetétől függetlenül egyetlen elemi kémiai aktus, nem pedig különböző párhuzamos reakciók összessége. Következésképpen a fenti, a sztöchiometrikus koefficiensre vonatkozó sajátos megállapítások csak az inhibitormolekula és a láncvivő gyök addíciója révén képződő köztitermékgyök további reakcióival hozhatók kapcsolatba.

Ha az inhibíciós reakció egyetlen elemi reakció, akkor a reakció eredményeképpen képződő gyöknek is egységesnek kell lennie kémiai szerkezetét illetően. A sztöchiometrikus koefficiensre vonatkozó adatok azonban arra mutatnak, hogy a képződő gyök két formában létezhet:

a) egy reakcióképes formában, amely könnyen reakcióba lép a monomer kettős kötésével, minek eredményeképpen láncvivő gyök képződik vissza (láncregeneráció), valamint

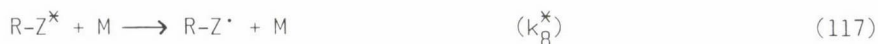
b) egy nem reakcióképes formában, amely a monomerrel már nem képes reagálni; ez a forma azután aktiválási energia nélkül reagál egy további polimer gyökkel, és inert végtermékké alakul át (inhibíció). Minthogy a köztitermék gyök két formája között kémiailag nem tehetünk különbséget, így azt kell feltételeznünk, hogy a különbség fizikai, pontosabban energetikai. Ezt az energetikai különbséget csak az inhibíciós reakcióban felszabaduló energia okozhatja, amely — addíciós reakcióról lévén szó — transzlációs energiává nem alakulhat át, és így potenciális (vibrációs) energia formájában kell megjelenie. Mindezek alapján a teljes reakcióséma a következő egyenletekkel adható meg:



ahol R^{\bullet} a makrogyököt, Z az inhibitormolekulákat, a csillag pedig az energiafelesleget jelzi; a képződő reakcióképes köztitermék gyök (a továbbiakban "forró" gyök) vagy láncregenerációba lép:



vagy pedig, monomermolekulákkal "szerencsétlenül" ütközve, elveszti az energiafeleslegét:



minek következtében reakcióképessége is csökken ("hideg" gyök). Ezt tehát a következő reakció követi:



Megjegyzendő, hogy elvileg az alábbi reakció sem zárható ki:



amely tehát a hideg gyökök regenerációját eredményezi. E reakció lejátszódása azonban mind retardálásnál (2.3.6.), mind inhibíciónál (2.3.4.) jellemző eltéréseket ad az egyszerű inhibíció makrokinetikai törvényeitől, és így könnyen kimutatható és elkülöníthető. A hideg gyökök regenerációja azonban — egy-két speciális esettől eltekintve — olyan lassú, hogy különösebb hiba nélkül elhanyagolható. A reakció lassúsága azzal kapcsolatos, hogy ennek aktiválási energiaigénye nagy; méréseink szerint a szemikinongyök + sztirol reakció esetén ennek értéke $E_6 = 9,4 \pm 2,5$ kcal/mól /19/.

Az előző reakcióséma (115) és (116) reakciója során tehát elhasználódik egy inhibitormolekula, a makrogyökök száma viszont végeredményben nem változik. E reakcióút sztöchiometrikus koefficiense tehát zérus. A (115), (117) és (7) konsekutív reakciósorozatban pedig egy inhibitormolekula és két láncvivő gyök használdik el, tehát itt a sztöchiometrikus koefficiens értéke kettő. A forró gyökök "lehűlésének" valószínűsége (α) nyilván a (116) és (117) reakció egymáshoz viszonyított sebességétől függ:

$$\alpha = \frac{k_8^*}{k_6^* + k_8^*} \leq 1 \quad (118)$$

Ennek felhasználásával a sztöchiometrikus koefficiens értéke kétlépéses inhibíciónál:

$$\mu = 2\alpha \quad (119)$$

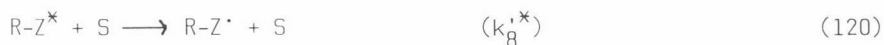
A fenti reakciósémából természetesen minden további nélkül kiadódik a kísérletileg megállapított egyenlőtlenség:

$$0 \leq \mu_{\text{kis}} \leq \mu_{\text{elm}}$$

Természetes értelmezést kap az a kísérleti megállapítás is, hogy a sztöchiometrikus koefficiens független a hőmérséklettől. A (118) összefüggésben szereplő sebességi állandók ugyanis a számottevő energiakészlettel rendelkező forró gyök reakcióihoz tartoznak. Minthogy e reakciók nem igényelnek külső aktiválást, így nyilván e konstansok hányadosa is független a hőmérséklettől.

Bevington munkája /68/ alátámasztja azt a megállapítást, hogy folyadékfázisban a reagáló molekula fölös energiája befolyásolhatja a reakció sebességét. Ennek a feltételezésnek további közvetlen ellenőrzésére kísérleteket végeztünk, melyek során AIBN-ből UV besugárzással vibrációsan gerjesztett gyökök keletkeztek /133/. A keletkezett primer forró gyököket különböző nitrozovegyületekkel csapdázva ("spin trapping") stabilisabb gyökökké alakítottuk át, amelyek koncentrációját ESR módszerrel mérni lehetett. A termalizált és forró gyökök hatására keletkezett köztitermék gyökök stacionárius koncentrációjának összehasonlítása (az $[R-Z^*]/[R-Z\cdot]$ hányados értéke eléri a $10 \div 10^2$ -t) lehetővé teszi, hogy meghatározzuk a forró gyökök relaxációjának sebességét, ill. valószínűségét. A forró cianopropil gyökök teljes relaxációjához szükséges ütközések száma benzolban $2 \cdot 10^6$ -nak adódott.

Ha a sztöchiometrikus koefficiens értéke ténylegesen függ az energiaátadás fizikai folyamatától, akkor azt ki kell tudni mutatni a vibrációs dezaktiválás sebességének a változtatásával. Ha a rendszerbe kémiaiilag inert oldószert viszünk be, amely tehát a reakció egyetlen komponensével sem tud reagálni a reakció körülményei között, akkor ezáltal csökkentjük a monomer koncentrációját, és így a (116) reakció sebességét is, viszont a hűlési folyamat sebességét nem vagy alig változtatjuk. Ilyenkor ugyanis még egy további dezaktiválási folyamatot kell felvennünk, amelyben az oldószert (S) az energiaátvevő partner:



Formálkinetikai szempontból mind a $k_g^*/k_g^* < 1$, mind a $k_g^*/k_g^* > 1$ eset lehetséges, azaz a "lehűlési" folyamat össz-sebessége kissé változhat. Ennek megfelelően a sztöchiometrikus koefficiens értékének tömbben, ill. oldatban lejátszódó polimerizáció esetén különböznie kell. A lehűlés valószínűsége ilyenkor:

$$\alpha = \frac{k_8^* r_m^* + k_8^* r_s^*}{k_6^* r_m^* + k_8^* r_m^* + k_8^* r_s^*} = \frac{k_8^* + k_8^* s/m}{k_6^* + k_8^* + k_8^* s/m} \quad (121)$$

Könnyen belátható, hogy α értéke nagyobb, mint tömbpolimerizációnál, továbbá hogy α értéke a hígítás növekedésével határértékben az egységhez tart:

$$\lim_{s/m \rightarrow \infty} \alpha = 1, \quad (122)$$

azaz a sztöchiometrikus koefficiens értéke hígításkor az elméleti értékhez tart:

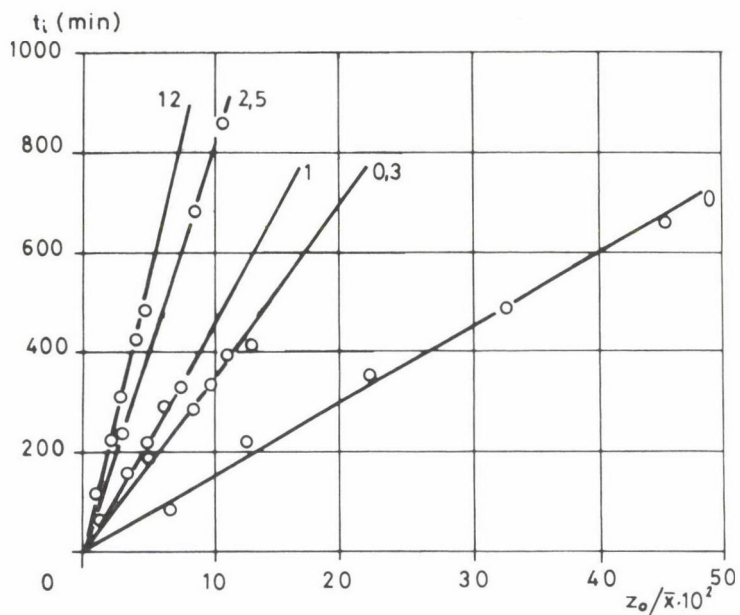
$$\lim_{s/m \rightarrow \infty} \mu = \mu_{elm} \quad (123)$$

A (121)–(123) összefüggések érvényessége kísérletileg ellenőrizhető. Ilyen irányú vizsgálatainkhoz a következő inhibitorokat használtuk /1/: tetrabrom- és tetraklór-kinon (BA és KA); tetracén (Tc); 1,3,5-trinitro-benzol (TNB) és pikrinsav, végül N,N-dimetil-p-nitrozo-anilin a sztírol polimerizációjában, valamint p-nitrozo-difenilamin az AN és MA polimerizációjában /134/.

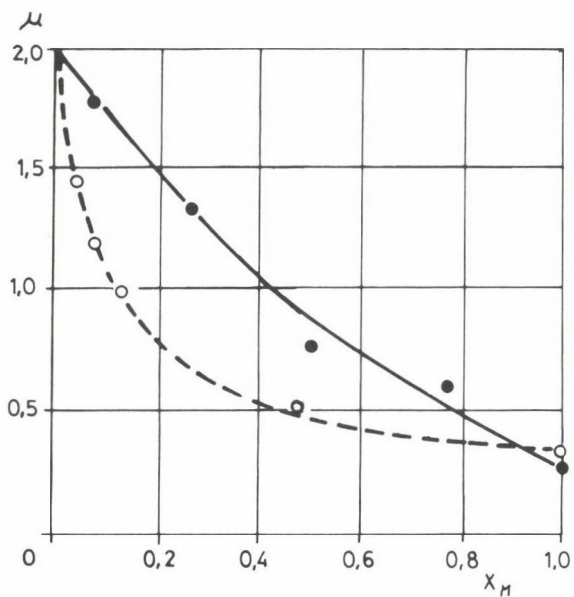
A 12. ábrán mutatjuk be egy teljes — egyébként egészen tipikus — mérésorozat eredményét; az egyes $t_i = f(z_0/\bar{x})$ egyenesekhez különböző s/m paraméter érték tartozik ($s/m = 0$ tömbpolimerizációt jelent értelemszerűen). A vizsgált rendszer: sztírol/tetrabrom-kinon, oldószer: benzol (St/BA/Bz). A vizsgálatokat egységesen 50 °C-on végeztük, iniciátorként azo-bisz-izobutironitrilt (AIBN) használtunk.

A 12. ábra egyeneseinek iránytangense $1/\mu/2k_1f$, l.(23) egyenlet/, mint látható, s/m növekedésével rohamosan növekszik. Ha az iránytangensből kiszámítjuk μ értékét, és azt a monomer móltörtjének (x_M) függvényében ábrázoljuk, akkor általában a 13. ábrán bemutatott görbetípushoz jutunk.

A két görbe közül az egyik a Tc, a másik a BA sztöchiometrikus koefficiensének változását mutatja be. Jól látható, hogy $x_M \rightarrow 0$ esetén mindkét inhibitor sztöchiometrikus koefficiense az elméleti kettes értékhez tart. Tehát a kémiai megfontolásokból levezetett sztöchiometrikus koefficiens értékek csak végtelen hígításnál igazak. A két kihúzott görbét a (121) egyenlet szerint számítottuk. A jó egyezés igazolja, hogy a kísérleti adatok nemcsak kvalitatíve, hanem kvantitatíve is alátámasztják az előzőekben vázolt reakciósémát.



12. ábra. A hígítás hatása az inhibíciós periódus hosszára.
Az alkalmazott rendszer: sztírol/AIBN/benzol/tetrabrom-kinon/50 °C. A hígítás közelítő értékét (s/m) minden egyenesnél külön feltüntettük



13. ábra. A sztöchiometrikus koefficiens változása a monomer móltörtjének függvényében.
Az alkalmazott rendszer: sztírol/AIBN/benzol/50 °C, inhibitor: o tetracén, ●:tetrabrom-kinon

Nyilvánvaló, hogy az inhibíciós elemi reakció elvben nem különbözik más exoterm gyökképződési reakcióktól. Ha viszont ebben az elemi reakcióban ilyen döntő szerepe van a felszabaduló hőnek, akkor nehezen tételezhető fel, hogy analóg elemi reakciónál nem kell hasonló következményekkel számolni. Éppen ezért általános szabályként kimondható, hogy minden olyan exoterm reakció, amelyben aktív centrum képződik, forró részecske képződésére vezet. Könnyen belátható, hogy az aktív centrum kémiai természete (szabad gyök, karbónium-ion, ill. karbanion) közömbös. Valószínűnek tűnik, hogy az effektus azoknál a folyamatoknál játszhat különösen fontos szerepet, amelyek mechanizmusában ezek a reakciólépések állandóan ismétlődnek — tehát a gyökös láncreakciókban.

Összefoglalás

A dolgozat a szabad gyökös polimerizáció kinetikájának vizsgálatával foglalkozik, mind "erős" (reakcióképes) inhibitorok, mind "gyenge" (kis reaktivitású) retarderek jelenlétében, és áttekinti mindazon fontosabb kinetikai eredményeket, amelyeket az elmúlt fél évszázadban publikáltak e területen. A dolgozatban először az egyszerű inhibíció mechanizmusát tárgyaljuk és megadjuk a megfelelő kinetikai függvényeket analitikus formában. A továbbiakban a bonyolultabb eseteket vesszük sorra, amikor a mechanizmust olyan mellékreakciókkal kell kibővíteni, amelyekben (1) az inhibitor vagy (2) az inhibitorból képződő köztitermék gyök, vagy (3) az inhibitorból képződő végtermék vesz részt (l. tartalomjegyzék). A megállapított törvényszerűségek nemcsak a polimerizáció, hanem minden más, nem elágazó mechanizmusú láncreakció esetén is érvényesek.

A dolgozat második részében az inhibíciós reakció, ill. az inhibitorok hatását kvantitatíve jellemző két paraméter, az inhibitor relatív reakcióképessége (k_5/k_2) és az inhibitor sztöchiometrikus koefficiense (μ) vizsgálatával foglalkozunk. Egy-egy reprezentatív példával illusztráljuk az inhibitorok kémiai szerkezete és relatív reakcióképessége közötti kvantitatív kapcsolatot, a fontosabb inhibitor-típusok esetén.

Végül az inhibíciós reakciók terén általában észlelhető sztöchiometrikus anomáliákat ismertetjük, azt a jelenséget, hogy a sztöchiometrikus koefficiens kísérleti értéke ($\mu_{\text{kís}}$) kisebb, esetenként sokkal kisebb, mint a mechanizmusból lezámaztatható elméleti érték (μ_{elm}). A dolgozatot a sztöchiometrikus anomáliák értelmezésére egyedur képes, forró gyök elmélet rövid összefoglalásával zárjuk.

Summary

The paper deals with the study of the kinetics of free radical polymerization both in the presence of "strong" (reactive) inhibitors and of "weak" (less reactive) retarders and gives a survey of important kinetic results published in this field in the recent fifty years. First the mechanism of simple inhibition is treated and the corresponding kinetic functions are given in analytical form. Later on, the more complicated cases follow, when the mechanism should be enlarged with side reaction with the participation of (1) the inhibitor, or (2) of intermediate radical formed from the inhibitor, or (3) of end product formed from the inhibitor (see list of contents). The rules established are valid for not only the polymerization but also for each chain reaction of non-branching mechanism.

The second part of the paper deals with the study of two parameters quantitatively characterizing the inhibition reaction and the effect of inhibitors. These are the relative

reactivity of the inhibitor (k_5/k_2) and the stoichiometric coefficient of the inhibitor (μ). The quantitative relationship between the chemical structure and reactivity of the inhibitors are illustrated by representative examples for the most important inhibitor types.

Finally, the stoichiometric anomalies generally observable with inhibition reactions are treated, the phenomenon that the experimental value of the stoichiometric coefficient (μ_{exp}) is smaller, in some cases much smaller than the theoretical value (μ_{theor}) derivable from the mechanism. The treatise is closed by the short summary of the hot radical theory exclusively capable of giving a consistent interpretation of the anomalies.

Irodalom

1. F. Tüdös: Acta Chim. Hung., 43, 397; 44, 403 (1965).
2. N. I. Smirnov, F. Tüdös, V. Fürst: Trudy LTI, Leningrád, 44, 60 (1958).
3. F. Tüdös, N. I. Smirnov: Acta Chim. Hung., 15, 389 (1958).
4. F. Tüdös, N. I. Smirnov: Acta Chim. Hung., 15, 401 (1958).
5. F. Tüdös: MTA KKKI Közleményei, 2, 51 (1959).
6. H. S. Bagdasaryan: Theory of Radical Polymerization, Izd-vo A.N. USSR, Moscow, 1959.
7. H. S. Bagdasaryan: Zh. Fiz. Khim., 20, 1415 (1953).
8. G. M. Burnett: Mechanism of Polymer Reactions. Intersci. Publ. Co., New York, 1954.
9. G. M. Burnett, P. R. E. J. Cowley: Trans. Faraday Soc., 49, 1490 (1953).
10. F. Tüdös: Kinetics of Inhibited Thermal Polymerization of Styrene. Thesis. LTI im. Lensovieta (Leningrád, 1956).
11. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, R. Johnston: Proc. Roy. Soc., A239, 214 (1957); C. H. Bamford, W. G. Barb, A. D. Jenkins, P. F. Onyon: The Kinetics of Vinyl Polymerization by Radical Mechanism. Butterworths Sci. Publ., London, 1958.
12. F. Tüdös, N. I. Smirnov: Acta Chim. Hung., 54, 255 (1967).
13. F. Tüdös, T. Bereznich, B. Turcsányi: Vysokomol. Soedin, 4, 1584 (1962).
14. F. Tüdös, T. Földes-Bereznich, M. Azori, in: "IUPAC International Symposium on Macromolecular Chemistry", Proceedings Vol. III B-4 (Wiesbaden, 1959). Chimia i Technologia Polymerov, 1, 78 (1960).
15. F. Tüdös, T. Földes-Bereznich, M. Azori: Acta Chim. Hung., 24, 91 (1960).
16. I. Kende, L. Sümegi, F. Tüdös, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 97.
17. I. Kende, L. Sümegi, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 8, 1281 (1972).
18. F. Tüdös: Some Problems of the Kinetics of Radical Polymerization. Thesis. LTI im. Lensovieta (Leningrád, 1964).
19. F. Tüdös, N. I. Smirnov: Acta Chim. Hung., 15, 409 (1958); F. Tüdös: J. Polym. Sci., 30, 343 (1958).
20. F. Tüdös, T. Simándi, M. Azori: Vysokomol. Soedin, 4, 1431 (1962).
21. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori: J. Polym. Sci., A1, 1353 (1963); A1, 1369 (1963).
22. T. Földes-Bereznich, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 2, 219 (1966).
23. P. D. Bartlett, H. Kwart: J. Am. Chem. Soc., 72, 1051 (1950).
24. P. D. Bartlett, H. Kwart: J. Am. Chem. Soc., 74, 3969 (1952).
25. L. J. Kice: J. Am. Chem. Soc., 76, 6274 (1954).
26. H. S. Bagdasaryan: Zh. Fiz. Khim., 32, 2614 (1958).
27. F. Tüdös, I. Kende, M. Azori: Vysokomol. Soedin, 4, 1262 (1962).
28. L. Zikmund: Collect. Czech. Chem. C., 34, 1543 (1969).
29. F. Tüdös, I. Kende, T. Bereznich, S. Solodovnikov, V. Voevodskij: Kinet. Catal., 6, 203 (1965).
30. E. G. Janzen, B. J. Blackburn: J. Am. Chem. Soc., 90, 5909 (1968).
31. M. P. Berezin, L. I. Machonina, G. V. Korolyov: Vysokomol. Soedin, A17, 1043 (1975).
32. N. N. Tvorogov, A. G. Kondratjeva: Vysokomol. Soedin, A20, 230 (1978).
33. T. M. Turechanov, T. A. Kuzmina, L. B. Iriskina: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 264, 370 (1982).
34. B. R. Smirnov: Vysokomol. Soedin, A24, 787 (1982).

35. B. R. Smirnov: *Vysokomol. Soedin*, A24, 877 (1982).
36. L. G. Surovtsev: *Vysokomol. Soedin*, A28, 451 (1986).
37. M. Kubin, L. Zikmund: *Collect. Czech. Chem. C.*, 34, 1254 (1969).
38. N. N. Semenov: *Zh. Fiz. Khim.* 17, 187 (1943).
39. N. N. Semenov: *Chemical Kinetics of Chain Reactions*. Clarendon Press, Oxford, 1935.
40. Á. Fehérvári, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A16, 993 (1981).
41. T. Földes-Berezsnich, M. Szesztay, E. Boros-Gyevi, F. Tüdös: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A16, 977 (1981).
42. J. Szafko, K. Manczyk: *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1, 153 (1980).
43. M. Arnold, T. Taplick, M. Ratzsch, R. Hoyer: *Acta Polym.*, 31, 75 (1980).
44. Á. Fehérvári, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A14, 1071 (1980).
45. I. Czajlik, T. Földes-Berezsnich, S. Szakács, F. Tüdös: *Eur. Polym. J.*, 14, 1059 (1978).
46. I. Czajlik, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös, É. Vértes: *Eur. Polym. J.*, 17, 131 (1981).
47. G. Kaszás, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: *Eur. Polym. J.*, 19, 469 (1983).
48. Gy. Fenyvesi, Á. Fehérvári, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, A22, 203 (1985).
49. Zs. László-Hedvig, L. Sümegi, F. Tüdös, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 87. F. Tüdös, Zs. László-Hedvig, T. T. Nagy: *Polym. Bull. (Berlin)*, 2, 571 (1980).
50. A. Miller, J. Szafko: *J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed.*, 18, 1177 (1980).
51. T. Földes-Berezsnich, M. Szesztay, E. Boros-Gyevi, F. Tüdös: *J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed.*, 18, 1223 (1980).
52. J. Szafko, K. Manczyk: *Makromol. Chem.*, 179, 2719 (1978).
53. I. Czajlik, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös, É. Vértes: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 14, 1243 (1980).
54. F. H. Banfield, J. Kenyon: *J. Chem. Soc.*, 1612 (1926).
55. A. V. Trubnikov, M. D. Goldfein, A. D. Stepukhovich, E. A. Rafikov: *Vysokomol. Soedin*, B18, 419 (1976); A. V. Trubnikov, M. D. Goldfein, N. V. Kozhevnikov, E. A. Rafikov, A. D. Stepukhovich, V. I. Tomaschchuk: *Vysokomol. Soedin*, A20, 2448 (1978).
56. Á. Rehák, B. Turcsányi, F. Tüdös, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 91.
57. M. Kinoshita, Y. Minon: *Makromol. Chem.*, 124, 211 (1969).
58. F. Tüdös, T. Földes-Berezsnich: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, 1, 523 (1966).
59. T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: *Acta Chim. Hung.*, 42, 149 (1964).
60. T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: *Eur. Polym. J.*, 2, 219 (1966).
61. F. Tüdös, T. Földes-Berezsnich: *Eur. Polym. J.*, 2, 229 (1966).
62. E. C. Kooyman, E. Farenhorst: *Trans. Faraday Soc.*, 49, 58 (1953).
63. M. Szwarc: *J. Polym. Sci.*, 16, 367 (1955).
64. J. H. Binks, M. Szwarc: *J. Chem. Phys.*, 30, 1494 (1959).
65. J. Koutecky, R. Zahradnik, J. Cizek: *Trans. Faraday Soc.*, 57, 169 (1961).
66. A. Rembaum, M. Szwarc: *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 4468 (1955); R. P. Buckley, A. Rembaum, M. Szwarc: *J. Chem. Soc.*, 344, 1958.
67. A. F. Bickel, W. A. Waters: *J. Chem. Soc.*, 1764, 1950.
68. J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville: *J. Chem. Soc.*, 2822, 1955; J. C. Bevington, N. A. Ghanem, H. W. Melville: *Trans. Faraday Soc.*, 51, 946 (1955); J. C. Bevington, H. W. Melville: *Uspekhi Khim.*, 25, 1436 (1956); J. C. Bevington: *Radical Polymerization*. Academic Press, London, New York, 1961.
69. J. W. Breitenbach, H. Breitenbach: *Z. Phys. Chem.*, A190, 361 (1942).
70. J. W. Breitenbach, A. Fally: *Monatshefte Chem.*, 84, 319 (1953); J. W. Breitenbach: *Z. Elektrochem.*, 60, 286 (1956).
71. P. D. Bartlett, G. S. Hammond, H. Kwart: *Disc. Faraday Soc.*, 2, 342 (1942).
72. F. Tüdös, T. L. Simándi: *Vysokomol. Soedin*, 4, 1271 (1962).
73. F. Tüdös, T. L. Simándi: *Vysokomol. Soedin*, 4, 1425 (1962).
74. T. L. Simándi, F. Tüdös: *Eur. Polym. J.*, 21, 865 (1985); T. L. Simándi, F. Tüdös, B. Turcsányi: *J. Pol. Sci.*, C16, 4607 (1969).
75. F. Tüdös, J. Ladik, B. Turcsányi: *Eur. Polym. J.*, 6, 1321 (1970).
76. T. L. Simándi, F. Tüdös, B. Mohos, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. Sci., Budapest, 1969, p. 129.

77. A. A. Yassin, A. M. El-Reldy: Eur. Polym. J., 9, 657 (1973).
78. A. A. Yassin, N. A. Rizk: Eur. Polym. J., 13, 441 (1977); Polymer, 19, 57 (1978); J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 16, 1475 (1978).
79. T. L. Simándi, A. Rockenbauer, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 18, 67 (1982); 19, 427 (1983).
80. S. G. Foord: J. Chem. Soc., 48 (1940).
81. G. V. Schulz: Makromol. Chem., 1, 94 (1947).
82. G. S. Hammond, P. D. Bartlett: J. Polym. Sci., 5, 617 (1950).
83. Z. A. Sinitcina, H. S. Bagdasaryan: Zh. Fiz. Khim., 32, 2614 (1958); 32, 2663 (1958).
84. T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös, S. Szakács, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 103. Eur. Polym. J., 8, 1237 (1972); Eur. Polym. J., 8, 1247 (1972).
85. B. A. Gingras, W. A. Waters: J. Chem. Soc., 1920, 1954.
86. Z. A. Karapetyan, G. V. Oreshko, B. R. Smirnov: Vysokomol. Soedin, A28, 305 (1986).
87. C. K. Ingold, S. D. Weaver: J. Chem. Soc., 125, 1456 (1924).
88. I. Tánzos, F. Tüdös, T. Földes-Berezsnich: Eur. Polym. J., 18, 295 (1982).
89. I. Tánzos, Á. Rehák, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 18, 487 (1982).
90. I. Kende, T. L. Simándi, F. Tüdös, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 109.
91. I. Kende, T. L. Simándi, F. Tüdös: Polym. Bull., 3, 325 (1980).
92. S. Szakács, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös, L. Jókay: Eur. Polym. J., 15, 295 (1979).
93. R. Huisgen, R. Grashey, H. Hauck, H. Saidi: Chem. Ber., 101, 2548 (1968).
94. I. Kende, F. Tüdös, L. Sümegi: Acta Chim. Hung., 54, 315 (1967); T. L. Simándi, F. Tüdös, I. Kende: Acta Chim. Hung., 68, 75 (1971); T. L. Simándi, I. Mayer, I. Kende, F. Tüdös: Magy. Kém. Foly., 78, 254 (1972).
95. A. L. Ward, U. J. Roberts, in: "Monomery". Uzd. Inostrannoy Literatury, Moscow, 1953.
96. K. Higashimura, M. Ojima: J. Pol. Sci., A1, 6, 1857 (1968).
97. I. Gyöngyhalmi, Á. Máthé, F. Tüdös, T. Tóth: Magy. Kém. Foly., 87, 424 (1981).
98. J. L. Kice: J. Am. Chem. Soc., 80, 348 (1958).
99. T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös, L. Jókay, B. Mohos: Buletinul Institutului Politehnic Din Iasi, 16 (20), 221 (1970).
100. L. W. Breitenbach, H. Preussler, H. Karlinger: Monatsh., 80, 150 (1949); O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, I. Hoffreiter: Monatsh., 89, 997 (1967).
101. D. Braun, G. Arcache: Makromol. Chem., 148, 119 (1971).
102. G. Salomon, B. B. S. T. Boonstry, D. van der Meer, A. J. Ultee: J. Polym. Sci., 4, 203 (1949).
103. T. Motayama, S. Okamura: Chem. High Polymers, 8, 475 (1951).
104. O. F. Olaj, J. W. Breitenbach, I. Hoffreiter: Makromol. Chem., 110, 72 (1967).
105. M. Magat, R. Bonome: Compt.rend., 232, 1657 (1951).
106. S. Szakács, L. Jókay, T. Földes-Berezsnich, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 14, 181 (1978).
107. L. G. Surovtsev, V. V. Kyselev, V. V. Dvortsov, N. I. Khiznyak: Vysokomol. Soedin, B20, 765 (1978).
108. K. Sugiyama, T. Oda, T. Maeshima: Makromol. Chem., 183, 2445 (1982).
109. H. Staudinger: Chem. Ber., 58, 1075 (1925); H. Staudinger, K. Dyckerhoff, H. W. Klewes, L. Ruzicka: Chem. Ber., 58, 1079 (1925); H. Staudinger, L. Lautenschlager: Liebigs Ann. Chem., 488, 1 (1931).
110. C. E. Barnes, R. M. Elofson, G. D. Jones: J. Am. Chem. Soc., 72, 210 (1950).
111. F. R. Mayo, A. A. Miller: J. Am. Chem. Soc., 78, 1017 (1956); 78, 1023 (1956); 80, 2493 (1958); F. R. Mayo, A. A. Miller, G. A. Russel: J. Am. Chem. Soc., 80, 2500 (1958).
112. K. C. Smeitz, E. Dyer: J. Am. Chem. Soc., 74, 623 (1952); E. Dyer, S. C. Brown, R. W. Mederos: J. Am. Chem. Soc., 81, 4243 (1959).
113. G. V. Schulz, G. Henrici: Makromol. Chem., 19, 437 (1956).
114. M. Munzer: Angew. Makromol. Chem., 11, 15 (1970).
115. F. Tüdös, Zs. Fodor, M. Iring: The Kinetics and Mechanism of Inhibited Autoxidation. In: "Oxidation in Organic Materials", Eds: J. Pospisil, P. P. Klemchuk. CRC Press Boca Raton, Vol. II. Ch. 5., 219-247 (1989).
116. J. Breitenbach: Ber., 71, 1438 (1938).
117. C. Wallig, E. R. Briggs: J. Am. Chem. Soc., 68, 1141 (1946).

118. B. A. Dolgoplosk, D. Sh. Korotkina: Zh. Obshch. Khim., 27, 2226 (1957); B. A. Dolgoplosk, G. A. Parfenova: Zh. Obshch. Khim., 27, 3083 (1957).
119. M. P. Godsay, G. A. Harpell, K. E. Russell: J. Polym. Sci., 57, 641 (1962).
120. Y. Minoura, N. Yasimoto, T. Ishii: Makromol. Chem., 71, 159 (1964).
121. R. A. Bird, K. E. Russel: Can. J. Chem., 43, 2123 (1965).
122. A. D. Jenkins: Trans. Faraday Soc., 54, 1895 (1958).
123. M. Simonyi, F. Tüdös, J. Pospisil: Eur. Polym. J., 3, 101 (1967).
124. M. Simonyi, F. Tüdös, S. Holly, J. Pospisil: Eur. Polym. J., 3, 559 (1967); "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 125.
125. M. Simonyi, F. Tüdös, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 119.
126. M. Simonyi, F. Tüdös, L. Kovács, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions", Vol. 3. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1969, p. 115.
127. F. Tüdös, in: "Kinetics and Mechanism of Polyreactions". Plenary and Main Lectures. Publishing House of the Hung. Acad. of Sci., Budapest, 1971, p. 485.
128. N. N. Tvorogov: Vysokomol. Soedin, 17, 1461 (1975).
129. J. J. Kurland: J. Polym. Sci., Pol. Chem. Ed., 18, 1139 (1980).
130. Show-An Chen, Lii-Chynan Tsai: Makromol. Chem., 187, 653 (1986).
131. J. Ulbricht: Inhibitors and Inhibition Constants in Free Radical Polymerization. In: "Polymer Handbook IIInd Ed.", eds: J. Brandrup, E. H. Immergut. Wiley, New York, 1975, p. II-53.
132. F. Tüdös: Makromol. Chem., 79, 8 (1964).
133. F. Tüdös: J. Polym. Sci., C16, 3461 (1968).
134. I. Tánzos, T. Földes-Bereznich, F. Tüdös: Eur. Polym. J., 19, 225 (1983).

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS	95
2. A GYÖKÖS POLIMERIZÁCIÓ INHIBÍCIÓKINETIKÁJA	97
2.1. A polimerizáció kinetikája adalékanyagok jelenlétében	97
2.2. Az inhiheált polimerizáció kinetikája	99
2.3. Az inhiheált polimerizáció kinetikája mellékreakciók esetén	105
2.3.1. Az inhibitor pszeudo-unimolekuláris mellékreakciója	106
2.3.2. Az inhibitor pszeudo-bimolekuláris mellékreakciója	109
2.3.3. Az inhibitor szimultán uni- és bimolekulás mellékreakciója	110
2.3.4. Az inhibíció kinetikája "láncregeneráció" esetén	112
2.3.5. Az inhibíciós reakciók kinetikája másodlagos retardálás esetén	115
2.3.6. Az inhibíciós paraméterek meghatározása retardálás esetén	117
2.4. Néhány további megjegyzés	120
3. AZ INHIBÍCIÓ GYAKORLATA	122
3.1. Az iniciálási sebesség meghatározása	122
3.2. Molekula-inhibitorok vizsgálata	124
3.2.1. Vinil monomerek mint inhibitorok	124
3.2.2. Aromás szénhidrogének	125
3.2.3. Kinonok	126
3.2.4. Aromás nitrovegyületek	129
3.2.5. Nitrozo vegyületek és nitronok	130
3.2.6. Egyéb, addíciós mechanizmusú inhibitorok	133
3.2.7. Transzfer mechanizmusú inhibíció	134
3.3. A sztöchiometrikus anomáliák értelmezése	137

A DIFFÚZIÓS RÉTEG NERNST-FÉLE MODELLJE
(Az adherált réteg legendája)

HORÁNYI GYÖRGY

(MTA Központi Kémiai Kutató Intézete, 1525 Budapest, Pf. 17.)

Érkezett: 1993. szeptember 21.

A tudományok történetében gyakran előfordult, hogy egy jelenség értelmezésére, magyarázatára kidolgozott túlságosan leegyszerűsített modell annyira beépül az adott tudományterületen működő kutatók szemléletébe, sőt az oktatásba is, hogy a modell szinte önálló életet kezd élni, gyakran elfeledkezünk arról, hogy csak egy modelltől van szó, és a modellt a fizikai valóság rangjára emeljük.

Ezt a jelenséget jól szemlélteti a heterogén rendszerekben lejátszódó folyamatok sebességének értelmezésére, leírására kidolgozott — lassan már százéves múltra visszatekintő — Nernst-féle modell története és térhódítása a fizikai kémia különböző területein.

A diffúziós réteg Nernst-féle modelljének születési éveként 1904-et jelelhetjük meg. Ekkor jelent meg a Zeitschrift für Physikalische Chemie-ben Nernst (47, 52, 1904) "Theorie der Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen" (Heterogén rendszerekben lejátszódó reakciók sebességének elmélete) c. rövid, 4 oldalas dolgozata. Ez a dolgozat Nernst tanítványának, Erich Brunnernek 1903-ban készült doktori értekezéséből kivonatolt "Reakciósebesség heterogén rendszerekben" c. cikkét előzi meg. Az utóbbi munka lényegében Nernst elméleti megfontolásainak illusztrálására, kísérleti alátámasztására szolgál.

Nernst dolgozatának főbb tézisei a következők:

1. Számos tény arra enged következtetni, hogy két fázis határfelületén az egyensúly végtelen gyorsan áll be.
2. Szilárd fázis fizikai vagy kémiai oldódása esetén a folyamat sebességét valamelyik komponens diffúziója szabja meg.
3. A heterogén reakciók sebességét a geometriai tényező (felület nagysága) és a konvekciós áramlástól függő vastagságú, a szilárdtesthez tapadó folyadék rétegen lejátszódó diffúzió sebessége szabja meg.

(Diese Geschwindigkeit wird nun natürlich im allgemeinen von den mehr zufälligen geometrischen Verhältnissen und der Intensität der Konvektionsströme, welche den reinen Diffusionsvorgang unterstützen, im höchsten Masse abhängen. Um wohl definierte Verhältnisse zu haben, muss man daher für einfache geometrische Dimensionen und für eine konstante Rührung Sorgen. Wenn die letztere hinreichend intensiv ist, so wird man annehmen können, dass die Lösung eine praktisch konstante Zusammensetzung gewinnt, und das Diffusionsgefälle wird sich auf eine dünne, dem festen Körper adhärierende Schicht von der Dicke δ konzentrieren.)

4. Adott kísérleti feltételek esetén (azonos, állandó keverés, állandó hőmérséklet) a tapadó réteg vastagsága állandónak tekinthető. Ily módon minőségileg teljesen különböző heterogén reakciók azonos sebességgel játszódhatnak le és e sebesség abszolút nagysága egyértelműen meghatározható.

5. Az előzőekben felsorolt tényezők játszanak szerepet elektródfolyamatok esetén is, azaz az elektródfolyamatok sebessége teljes egészében visszavezethető a heterogén folyamatokéra, amelyekben -- mint láttuk -- a diffúzió játssza a döntő szerepet.

A Nernsttől származó gondolatokra még hatvan-hetven évvel később is szinte változatlan formában bukkanhattunk rá a magyar fizikai-kémiai irodalomban.

Így a Természettudományi Lexikon (2. kötet, A--D, Akadémiai Kiadó, Budapest 1965) diffúziós réteg címszavában a következőket olvashatjuk: diffúziós réteg: "heterogén reakciókban folyadékkal v. gázzal érintkező szilárd test felületén jön létre. Bármily sebességgel történjék ui. a gáz, ill. folyadék keverése, a szilárd test felületén mindig tapad egy vékony mozdulatlan réteg, amelyen csak diffúzió útján juthatnak át a kémiai reakcióban elhasználódó v. keletkezett anyagok. Hasonló \sim alakul ki gáz és folyadék v. két nem elegyedő folyadék határán. Mivel a diffúzió viszonylag lassú folyamat, számos heterogén kémiai reakció bruttó sebességét a \sim -en át történő utánpótlás sebessége szabja meg. A \sim vastagsága a keverés sebességén kívül függhet az oldat koncentrációjától, ill. a gáz nyomásától is."

Ebben a címszóban arra nem találunk választ, hogy mit értsünk a szilárd test felületéhez tapadó vékony rétegen. Ha azonban a korabeli tankönyvekben nézünk utána a kérdésnek, akkor a heterogén folyamatokról szóló fejezetekben már találunk választ erre a kérdésre.

Nézzünk például egy, a szilárd anyagok oldódásáról szóló fejezetet (Erdey-Grúz Tibor: A Fizikai Kémia Alapjai, Műszaki Könyvkiadó, Budapest 1969, 505. o.).

"Szilárd anyagok oldódási sebessége aránylag kicsi, ha az oldat nyugalomban van, keverés azonban lényegesen megnöveli az oldódás sebességét.

A szilárd testtel közvetlenül érintkező és ahhoz tapadó folyadékréteg ui. gyorsan telítődik. A telítődés beálltával e réteg egyensúlyba jött a szilárd testtel, s ezzel az oldódás meg is szűnnék, ha nem indulna meg diffúzió a felületi rétegből az oldat belseje felé...

... Keveréssel lényegesen meggyorsíthatjuk az oldódást, mert ezzel az oldat belsejében az átlagosnak megfelelő egyenletes c koncentrációt tartunk fenn, s a szilárd test felületén uralkodó c_t telítettségi koncentráció rövid távolságon csökken az átlagos koncentrációra. Ha a koncentráció a felületről δ távolságra éri el c értékét, akkor $\frac{c_t - c}{\delta}$ a koncentrációgradiens.

A diffúziós réteg annál vékonyabb, minél erélyesebb a keverés. Egyébként azonos körülmények között minél vékonyabb a diffúziós réteg, annál nagyobb a koncentrációgradiens, következésképpen annál nagyobb a diffúzió és az oldódás sebessége. Az intenzívebb keveréssel azonban csak egy határig nő az oldódás sebessége, mert a szilárd test felületéhez mozdulatlanul tapadó folyadékréteg vastagsága is csak egy határig csökkenthető. Bármilyen erélyes is a keverés, e minimális vastagságú réteg mozdulatlanul tapad a felülethez."

Heterogén kémiai reakciók esetén hasonló gondolatmenettel ismerkedhetünk meg egy másik, alapvetőnek tekintett tankönyvben (Erdey-Grúz Tibor és Schay Géza: Elméleti Fizikai Kémia II. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest 1964, IX. 27. §. 629. o.).

"...olyan heterogén reakcióknál, melyekben mindkét fázis anyaga részt vesz a termék képzésében, gyakran találkozunk azzal a határesettel, mikor az átalakulás sebességét a diffúzió szabja meg. Tipikus képviselője az ilyen folyamatoknak szilárd testek kémiai oldódása, pl. magnézium-oxidé savakban... Reprodukálható viszonyok akkor állnak elő, ha egyenletes keveréssel gondoskodunk a diffúziós út állandóntartásáról (a keveréssel az adheráló réteg vastagságát bizonyos határok közt tetszés szerint változtathatjuk). Nernst szerint (1904) különböző gyenge szerves savak esetében ezeknek a diffúziója a lassúbb folyamat, ennél fogva az oldódás sebessége a következő egyenlettel írható le:

$$\frac{d/Ac/}{dt} = \frac{D}{\delta} F/Ac/ \quad (IX-449)$$

ahol az $/Ac/$ koncentráció a kevert oldat belsejére vonatkozik, D a sav diffúziós állandója, F a szilárd magnézium-oxid felülete, δ pedig az adheráló réteg vastagsága. Az egyenlet Fick I. törvényéből következik, ha feltesszük, hogy az igen gyors felületi reakció a sav koncentrációját magán a felületen

állandóan zérus értéken tartja, úgyhogy $/Ac//\delta$ a stacionárius koncentrációgradiens...

...A (449) sebességi egyenletet éppen a magnézium-oxid oldódásának eseteire Brunner kísérletileg is igazolta. Hogy valóban a sav diffúziójáról van szó, kitűnik Brunnernek abból a megállapításából, hogy egyébként azonos fel tétek mellett a benzooesav lassabban oldja a magnézium-oxidot, mint az ecetsav, noha az előbbi erősebb sav: a diffúziós állandó és a magnézium-oxid-készítmény felületének ismeretében — legalábbis közelítőleg — számíthatóvá válik az adheráló réteg vastagsága. Erre nézve Brunner kísérleteiből megállapította, hogy ez még erélyes keverés esetén is mintegy 3×10^{-3} cm-re tehető, ami szintén összhangban áll más irányú, a diffúzióval kapcsolatos tapasztalatokkal."

Az előbb idézett tankönyv III. kötetében (egy két évvel korábbi kiadásban, Erdey-Grúz Tibor és Schay Géza: Elméleti Fizikai Kémia III. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest 1962, 360. o.). az elektródokon fellépő diffúziós áramokról a következőket olvashatjuk:

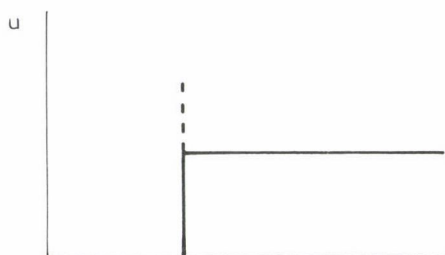
"...a gyakorlatban a diffúziós áram növelése céljából többnyire mesterségesen is keverik az oldatot, hogy a konvekció minél inkább elősegítse az anyagszállítást. Bármilyen erélyes is azonban a keverés, a tapasztalat szerint egy vékony folyadékréteg mindig marad az elektródfelülethez tapadva, amelyen át az anyagszállítás csak diffúzió útján történhet. A valóságban tehát a diffúzió és konvekció — a körülményektől függő arányban — többnyire együttesen szállítja az anyagot az elektródhoz (konvektív diffúzió).

Az elektród körüli konvektív diffúzió legegyszerűbben hasonlóan tárgyalható, mint szilárd testek oldódási sebessége. Nernst erre vonatkozó elmélete szerint (vö. IX. 27. §-sal) a szilárd test felületén vékony (δ vastagságú) folyadékréteg mozdulatlanul tapad, s ezen át az anyagszállítás csak diffúzió révén történhet. A tapadó rétegen túl az elektrólit koncentrációja (c_o) és mozgásának sebessége független az elektródtól való távolságtól (l. l. ábrát). Ilyen körülmények között az elektródfolyamatot fenntartó ionoknak az elektródfelülethez jutását a nyugvó folyadékban való diffúzió törvényei szabják meg, hasonlóan, mint szilárd testek oldódási sebességét. Ennek értelmében

$$i = \frac{zFD(c_o - c_f)}{\delta} \quad (X. 702)"$$

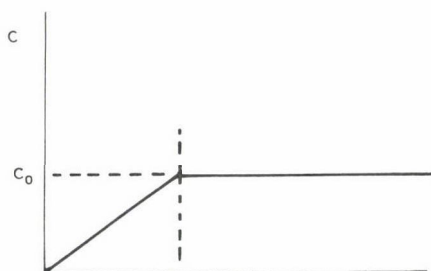
Az 1. ábra egyértelműen szemlélteti, hogy a tapadórétegen belül a folyadékot mozdulatlannak kell tekintenünk a Nernst-féle elképzelés szerint. Mint

a)



δ
távolság az elektródtól

b)



δ
távolság az elektródtól

1. ábra. A folyadék u sebességének (a) és az ionok c koncentrációjának (b) változása a Nernst-féle diffúziós rétegben

az egyik előző idézetből megtudhattuk, a tapadóréteg számított vastagsága korántsem elhanyagolható, és ezért nehéz elképzelni ezt a mozdulatlanságot.

Nyilván ez az oka annak, hogy az előbbi idézetben szereplő szövegrészt a következő kritikai megjegyzés követi:

"A diffúziós áram Nernst-féle elmélete azonban csak durva megközelítése a valóságnak. Ez egyebek között abból is kitűnik, hogy a határáram és a koncentrációk ismeretében kiszámított δ a keverés sebességétől függően 10^{-3} - 10^{-2} cm nagyságrendűnek adódik, ami sok tízezer molekulaátmérőnyi távolságnak felel meg. Ilyen vastag réteget az elektródról kiinduló molekuláris erők nyilván nem köthetnek mozdulatlanul a felülethez. Nem lehet tehát helytálló az a feltevés, miszerint a δ vastagságú rétegen belül a folyadék mozdulatlan."

E megállapítás helyességét aligha vonhatjuk kétségbe, így semmi kéte-lyünk sem lehet afelől, hogy adherált rétegről -- legalábbis abban az érte-lemben, ahogy az előzőekben szó esett róla -- nem érdemes beszélni. Sajnos a kérdés korántsem intézhető el ilyen egyszerűen. Úgy tűnik, hogy a tapadó, adherált réteg képzete nagyon erősen "megtapadt" a heterogén rendszerekkel foglalkozó kutatók tudatában, és az oktatásban sem számoltak le ezzel a fogalommal.

Elsősorban a heterogén katalízis, illetve kinetika területén használják meglehetősen gyakran még ma is az adherált réteg fogalmát. Az elektrokémiá-ban a forgó korongelektródra vonatkozó ún. Levics-egyenletek széles körű ismerete és alkalmazása miatt egyre ritkábban hivatkoznak az "adherált" rétegre.

Az elektrokémiai kettős réteg és a tapadóréteg modelljének ellentmondása

(Az elektrokinetikus jelenségek)

A tapadóréteg fogalma akkor honosodott meg és rögzült az irodalomban, mikor a szilárd/folyadék határfelületen fellépő — elsősorban elektrokémiai — jelenségek értelmezésére már kiterjedten alkalmazták a kettősréteg-modellt.

Gouy első munkái 1909-ben, illetve 1910-ben, Chapman kapcsolódó dolgozatai 1913-ban jelentek meg. Az elektrolitok Debye--Hückel modellje 1923-ban született meg, a kettősréteg-modell fontos módosítására Stern 1924-ben vállalkozott. Rendkívül egyszerűen kimutatható, hogy a kettős réteg Gouy--Chapman--Stern-féle modellje és az ezzel rokon Debye--Hückel-féle elektrolitmodell összeegyeztethetetlen a számottevő vastagságú ($\delta \gg 10^{-6}$ cm) tapadóréteg modelljével.

Ezen túlmenően az is kimutatható, hogy a kettősréteg-elmélet alapján jól magyarázható elektrokinetikus jelenségek létezése közvetlen kísérleti bizonyítékot jelent a diffúziós modellben szereplő vastag tapadóréteg feltételezése ellen. A kettősréteg-elméletben és a Debye--Hückel elméletben egyaránt az elektrosztatikus erők mint a legnagyobb hatótávolságú erők játszanak döntő szerepet. Minden egyéb kölcsönhatás hatótávolsága — bármilyen fontos jelenségben játszanak is szerepet (szolvatáció, specifikus adszorpció) — lényegesen kisebb.

A kettősréteg-modellből az következik, hogy ha van valamilyen tapadóréteg és léteznek elektrokinetikus jelenségek, akkor a tapadóréteg vastagsága nem haladhatja meg a diffúz kettősréteg effektív vastagságát (effektív megjelölést használom, mert elvben a diffúzréteg kiterjedése végtelen. A későbbiekben még visszatérünk e kérdés részletesebb vizsgálatára.).

Mint ismeretes, a modellfeltevések alapján a diffúz kettős rétegben a potenciált a

$$\psi \sim \exp(-\kappa x/)$$

típusú összefüggés írja le. $1/\kappa$ (a karakterisztikus távolság) az a távolság, amely mentén haladva a potenciál e-ed részére csökken. x a Helmholtz rétegtől (l. később) mért távolság. (A fém és az oldat közötti potenciálesés jelentős része -- a modell szerint -- ez utóbbiban következik be.)

Az $1/\kappa$ az oldószer permittivitásától, a hőmérséklettől és az oldat ionerősségétől függ ($\kappa = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$). $1/\kappa$ függését az ionerősségtől az l. táblázat szemlélteti.

1. táblázat

1/ κ számított értékei vizes oldatban 25 °C-on (10^{-8} cm)

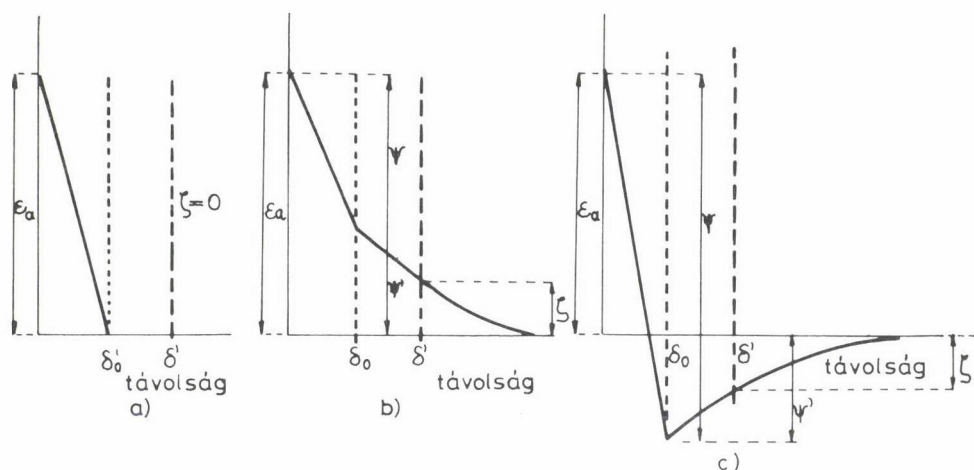
Koncentráció mol dm ⁻³	Elektrolit vegyértéktípusa			
	1-1	1-2	2-2	1-3
10 ⁻⁴	302,4	174,5	151,2	123,5
10 ⁻³	95,6	55,2	47,8	39,0
10 ⁻²	30,2	17,4	15,1	12,4
10 ⁻¹	9,6	5,5	4,8	3,9

Az elektrokinetikus jelenségek részletesebb magyarázata a kettős réteg modell alapján a már idézett tankönyv szerint (Erdey-Grúz Tibor és Schay Géza: Elméleti Fizikai Kémia III. kötet, Tankönyvkiadó, Budapest 1962, X. 84. §, 301. o.) a következő:

"Az elektrokinetikus jelenségek. Ha folyadékkal érintkező szilárd test vagy általában két egymással érintkező fázis egymáshoz képest elmozdul, akkor igen gyakran potenciálkülönbség keletkezik a két fázis között...

...Az elektrokinetikus jelenségeket a fázishatáron kialakuló kettős-réteg okozza, amely ... részben szorosan a felületen helyet foglaló, részben az oldat közeli rétegeiben diffúz eloszlásban levő ionoktól származik. Számos jelenség bizonyítja, hogy ha szilárd testek folyadékokhoz képest elmozdulnak, akkor egy vékony folyadékréteg mindig mozdulatlanul tapad a szilárd test felületéhez. E réteg mindenesetre több molekulányi vastagságú. Ha a kettősréteg molekuláris dimenziójú volna (vagyis fegyverzetei 10^{-8} cm nagyságrendű távolságra volnának egymástól), akkor az elmozdulás alkalmával az egész kettősréteg a szilárd test felületén tapadna és vele együtt mozogna, s a folyadékhoz képest nem alakulhatna ki potenciálkülönbség.

...A potenciál eloszlását a kettősrétegben a 2. ábra mutatja vázlatosan. Ha a kettősréteg a maga egészében Helmholtz-szerű (2/a. ábra), akkor a potenciál lineárisan változik a szilárd test felületétől való távolsággal. Ha a tapadó réteg határa δ_0 -nál vagy ennél távolabb (pl. δ' -nél) van, akkor az egymáshoz képest elmozduló folyadék és szilárd test között nincs potenciálkülönbség... Ha azonban a kettősréteg egy része diffúz (2/b. ábra), és a diffúz rész túlnyúlik a tapadó rétegen, akkor az elmozdulás alkalmával a kettősréteg egy része δ' -nél elszakad, s az egymáshoz képest mozgó szilárd test és folyadékok között ζ potenciálkülönbség jön létre. Az ábrából világos, hogy ez nem azonos a két fázis között termodinamikusan egyensúlynak megfelelő ϵ elektródpotenciállal, attól még előjelben is különböz-



2. ábra. Az elektrokinetikus potenciál

het, mint azt a 2/c. ábra mutatja. Ilyen a potenciál változása a távolsággal akkor, ha az egyik ion erősen adszorbeálódik a felülethez..."

Az előzőekben jelzett megfontolások és az 1. táblázat adatai alapján arra az álláspontra kell jutnunk, hogy a kifejtett modellelképzelés szerint, ha 10^{-3} vagy 10^{-4} mol dm $^{-3}$ koncentrációjú oldatban elektrokinetikus jelenségeket észlelünk, akkor a feltételezett tapadóréteg vastagságának 10^{-5} - 10^{-6} cm-nél kisebbnek kell lennie.

Lényegében egy olyan "kompromisszumról" van szó, amelyben megmaradt a tapadóréteg mint fizikai realitás, de vastagsága lényegesen kisebb, mint az az egyszerű Nernst-féle modell alapján feltételezhető, illetve számítható volt.

Ez a modell is téves elképzelésen alapul. Ha egy felület a felülethez rögzített töltésekkel (ezek lehetnek a felületen adszorbeált ionok, ionizált csoportok, elektronhiány vagy -felesleg) elektromosan töltött, akkor az oldatban levő mozgékony töltött részecskék (ionok) az előzőekben már leírt eloszlást veszik fel. Természetesen a töltéshordozók nem anyagi pontok, ezért méreteik szabják meg, hogy mekkora lesz a felület megközelítésének minimális távolsága. (Ez a Helmholtz réteg vastagsága.) Tekintettel arra, hogy mind az oldószer molekulák, mind a töltéshordozók (ionok), amelyek nincsenek a kis hatótávolságú vegyérték vagy a van der Waals erővel a felülethez kötve, mozgékonyak, és a két fázis elmozdulását előidéző nyíróerők hatására a felület közvetlen közelében is történhet elmozdulás, azaz a "tapadóréteg" nem lehet vastagabb 1-2 molekularétegnél. Tehát a "makroszkópos réteg" fogalma

ma már nem tartható fenn. Ez azt jelenti, hogy az adherált réteg fogalmát száműzni kell a fizikai kémiából.

A Nernst-féle modell utóélete az IUPAC definíciókban

Ugyanúgy mint más modellek esetében, önmagában véve a Nernst-féle modellel sincs semmi probléma, ha világosan megmondjuk, hogy mit modellezünk, milyen egyszerűsítésekről van szó, és ügyelünk arra, hogy a modellhez rendelt paramétereknek ne tulajdonítsunk a modellen túlmenő jelentést, és a modellt ne keverjük össze a modellezett folyamattal.

Az adherált réteggel kapcsolatban az eddig tárgyalt problémák formálisan viszonylag egyszerűen megoldhatók. A tapadóréteg kezelésére vonatkozó állítást kell módosítanunk. E módosítás lényege az a kijelentés, hogy a jelenségek értelmezésére olyan modellt alkalmazhatunk, amely úgy írja le a folyamatokat, mintha egy tapadóréteg volna a szilárd fázis felületén.

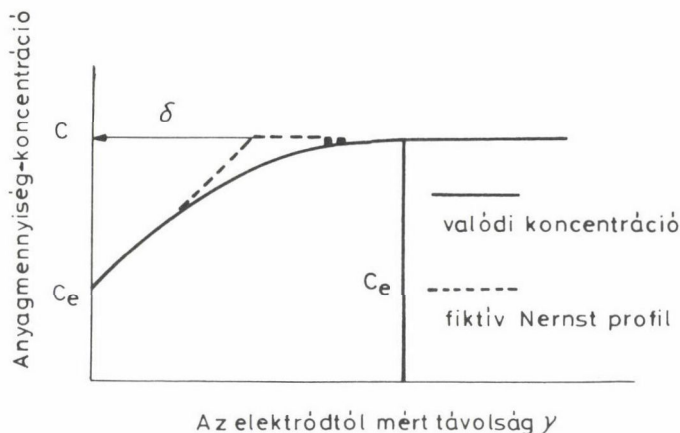
Lényegében ezt az utat követik az anyagtranszportra vonatkozó új IUPAC definíciók is, de ezekben már szó sincs tapadórétegről és annak vastagságáról. Ezt tükrözi a diffúziós réteg vastagságával kapcsolatos definíció (MKF 94, 44 1988).

"A diffúziós réteg vastagsága (m)

A diffúziós réteg (amelyet koncentrációs határrétegnek is neveznek) az az elektród közvetlen szomszédságában levő tartomány, amelyben a koncentrációk eltérnek az oldattömbfázison belüli értékeiktől. A diffúziós réteg vastagságára vonatkozó bármilyen definíció önkényes, mivel a koncentráció — az elektródtól mért távolság függvényében — aszimptotikusan közelíti meg az oldattömbfázisbeli c_0 koncentrációt (l. 3. ábra).

a) A diffúziós rétegvastagságot definiálhatjuk úgy, mint azt az elektródtól mért távolságot, amelynél a $(c - c_e)/(c_0 - c_e)$ hányados elér egy adott értéket. Ha ezt az értéket például 0,99-nek választjuk, akkor a megfelelő diffúziós rétegvastagságot $\delta_{0,99}$ jelöléssel adjuk meg.

b) A Nernst-féle diffúziós réteg egy fiktív réteg, amelyben az elektródra merőleges irányban az ábrán szaggatott vonallal jelzett koncentrációprofil tételezünk fel. Ennek a rétegnek δ vastagságát a diffúziós réteg effektív (vagy ekvivalens) vastagságának nevezzük. Definíciója egyértelműen következik az ábrából. Ilyen vastagságú volna a diffúziós réteg, ha a koncentrációprofil egy olyan egyenessel volna megadható, amely a valódi kon-



3. ábra. Az IUPAC definíció illusztrációja

centrációprofilnak a határfelülethez tartozó érintőjével egyezik meg, és addig terjedne, míg a tömbfázisnak megfelelő koncentrációt el nem éri. δ -nak csak formális jelentése van... Ha különbséget teszünk a különböző anyagfajták között, akkor alsó index segítségével jelöljük az egyes anyagfajtákhoz tartozó rétegvastagságokat (pl. B anyagfajtára B alsó index)."

E definíciót olvasva fel sem merülhet a gondolat, hogy az elektród felületén a keverés intenzitásától függő vastagságú tapadóréteg található. Ez különösen azért nem képzelhető el, mert minden anyagfajtára nézve más és más a diffúziós réteg fiktív vastagsága.

Ezzel a definícióval tehát a kör bezárult, az adherált réteg mint téves fetevés remélhetőleg végleg kiszorul az irodalomból.

A Nernst-féle modell hatása az elektródfolyamatok kinetikájának elméletére

A már idézett 1904-es Nernst dolgozat egyik lényeges megállapítása az volt, hogy az elektród/elektrolit határfelületen lejátszódó elektrokémiai reakciók (elektródfolyamatok) semmiben sem különböznek a többi heterogén reakciótól, így e folyamatok sebességét is a diffúzió szabja meg.

(Dass sich auch die Theorie elektrochemischer Reaktions-geschwindigkeiten lediglich auf Diffusionserscheinungen zurückführen lässt, habe ich übrigens bereits früher schon gelegentlich angedeutet.)

Ennek megfelelően az elektród/elektrolit határfelületen a töltésátlépéssel járó folyamatra nézve az egyensúly gyors beállását tételezték fel. (E. Brunner idézett cikkében ezt így foglalja össze:

Alle Vorgänge, die in der einfachen Aufnahme oder Abgabe elektrischer Ladungen durch einen Stoff an der Grenzfläche zwischen metallischen und elektrolytischen Leitern bestehen, kann man unbedenklich jenen an die Seite stellen, die im Übertritt durch eine Grenzfläche ohne elektrische Veränderung bestehen, und behaupten, dass auch sie "momentan" verlaufen, dass in bezug auf sie stets Gleichgewicht in der Grenzfläche besteht: gleichgültig, ob die Stoffe dabei in eine andere Phase übertreten ("elektrolytische Abscheidung und Auflösung"), oder ob im Elektrolyten gelöste Stoffe in andere gelöste übergehen ("elektrolytische Oxydation und Reduktion").)

Mindez végül ahhoz vezetett, hogy az elektródfolyamatok túlfeszültségét kizárólag koncentrációs polarizáció eredményének tekintették.

A Nernst-féle diffúziós modell és az elektródpotenciál Nernst-féle elmélete (oldástenziók elmélete) — tehát az, hogy az elektródpotenciál mindig valamilyen elektromosan töltött komponens egyensúlyával kapcsolatos — a túlfeszültségről alkotott — az imént említett — Nernst-féle felfogásban ötvöződött.

Két, a valóságtól erősen elszakadt modell ötvöződése egy harmadik, szerencsésnek aligha nevezhető elméletet eredményezett, amely évtizedekre visszavetette az elektródfolyamatok kinetikájával kapcsolatos kutatásokat.

De ez már egy másik történet.

Summary

The role of the concept of Nernst's diffusion layer in the physical chemistry is discussed.

It is analysed how the assumption of the existence of an immobile adhered layer to the surface of the solid phase in contact with a liquid phase led to the confusion of the model and physical reality.

IMPULZUSRADIOLÍZIS-KUTATÁSOK AZ MTA IZOTÓPKUTATÓ INTÉZETÉBEN

FÖLDIÁK GÁBOR és WOJNÁROVITS LÁSZLÓ

(Magyar Tudományos Akadémia Izotópkutató Intézete, Budapest)

Érkezett: 1993. szeptember 21.

A kémiai változások létrejöttéhez szükséges aktiválási energia biztosításának legáltalánosabb módja a hőenergia közlése, melynek során viszonylag kis hőmérsékleten a molekulák rotációs-vibrációs szintjein úgy nyelődik el az energia, hogy az elektronállapotok változatlanok maradnak. Az aktiválási energia biztosítása elektrokémiai úton az elektródokon elektron átvételével és leadásával, oxidációs--redukációs folyamatok révén megy végbe. A katalizátorok a reakciót úgy gyorsítják, hogy azt a katalizátor nélküli rendszerekben lejátszódó elemi lépésektől eltérő útra irányítva csökkentik az aktiválási energiát.

Fény vagy sugárzás útján az aktiválási energia a molekulákkal úgy is közölhető, hogy a molekula egy, esetleg több elektronját nagyobb energiájú betöltetlen pályára viszik át, vagy egy, esetleg több elektront a molekulán kívülre távolítanak el, és így elektrongerjesztett vagy ionizált molekulát hoznak létre. A foto- és sugárhatás-kémiai reakciók során a viszonylag nagy kinetikus energiával rendelkező részecskék eloszlása eltér a termikus rendszerekre jellemző Boltzmann-félettől: az aktivált molekulák főként a nyomvonalban koncentrálódnak, míg a többiek többé-kevésbé "hidegek". Ez az "anomália" annál jelentősebb, minél nagyobb nyugalmi tömegű részecskével végzik a besugárzást.

Mind a fotokémia, mind pedig a sugárhatás-kémia esetében az energiaközlés pillanatszerűen is történhet: ez a kémiai folyamatok időben felbontott megfigyelését teszi szükségessé és lehetővé. Először az 1940-es évek vége felé Porter laboratóriumában a villanófénnyel indukált reakciók időlefutását kezdték tanulmányozni /1/: ezekhez csatlakoztak jó két évtizeddel később a gyorsabb folyamatok vizsgálatára is alkalmas lézeres vizsgálatok /2/.

Az impulzusradiolízis-kísérletek már 1960 körül elkezdődtek /3--4/. Az impulzusszélesség kezdetben 1 μ s körül volt. A csúcsberendezésekben az impulzusszélességet a '70-es évek elejére néhány ns-ra, a '80-as évek elejére pedig 10-20 ps-ra csökkentették. A kémiai és biokémiai kutatások egésze szempontjából azonban nem ezek a "kihegyezett" (főként az elsődleges fizikai folyamatok, pl. az ionok és elektronok kombinálódásának követésére szolgáló) berendezések, hanem a 10 ns--10 μ s impulzustartományú és a sokcélúan alkalmazható detektáló rendszerrel ellátott mérőegyüttesek a jellemzőek.

Az impulzusradiolízis során rövid ideig tartó, általában elektron-, ritkábban fékezési vagy ionsugár-impulzus hatására keletkező részecskék (ionok, gerjesztett molekulák vagy ionok, gyökök) sorsát optikai, vezetőképességi és/vagy egyéb tulajdonságukat mérve követik, és ezekből az adatokból, illetve időfüggvényükből vonnak le következtetéseket a reakciómechanizmusról és a folyamatok kinetikájáról /5/.

A sugárhatás-kémiai vizsgálatok előnye a fotokémiai (lézeres) mérésekkel szemben az, hogy az aktiválás jellemzői kevésbé függenek a vizsgált anyag optikai jellemzőitől, és velük a gerjesztett folyamatok mellett az ionosak is szélesebb körben vizsgálhatók, hátrányuk viszont a hosszabb impulzus (a leggyorsabb lézerek félértékszélessége ma már 10--100 fs, tehát 10^{-14} -- 10^{-13} s) és a kisebb szelektivitás. Ez utóbbit illetően azonban igazoltuk /6/, hogy az elsődleges besugárzás 10^6 eV nagyságrendű energiája ellenére a besugárzott molekula kötéseiben mutatkozó mindössze 10^{-1} eV körüli eltérés hatása is követhető.

Intézetünkben tíz éve, 1983-ban helyeztük üzembe TESLA gyártmányú, LINAC-rendszerű, 4 MeV energiájú, 80 és 2600 ns élettartamú impulzusokat biztosító elektrongyorsítónkat, melynek vezérlését, mérési adatainak gyűjtését és feldolgozását számítógépi rendszerrel oldjuk meg /7/. A berendezés elhelyezésére szolgáló helyiségeket az Intézet saját erejéből építette, a gyorsítót a Magyar Tudományos Akadémia, a mérés- és számítástechnikát pedig az Egyesült Nemzetek pénzügyi alapjai (UNDP, IAEA) biztosították.

A jelalak digitalizálására 100 MHz-es, IWATSU gyártmányú digitális tárolós oszcilloszkópot, valamint 100 és 60 MHz-es PHILIPS készítésű tranziens digitalizálót használunk. A három digitalizáló ugyanannak a tranziens jelnek három különböző időtartományban egyidejűleg történő felvételét és tárolását is lehetővé teszi, ami főként drága (pl. farmakológiailag fontos) anyagok vizsgálata esetén döntő. A számítógép -- a gyorsítón kívül -- a már említett digitalizálókkal, fényhullámhossz- és hőmérsékletmérővel, a kísérleti körülmények beállításához különféle egységekkel (pl. a hullámhossz-állítást végző

léptető motorral), printerrel, plotterrel és további számítógépekkel áll kapcsolatban. Az elrendezéssel spektrumok automatikus felvétele is megvalósítható /7/.

Részint a hazai munkákra való felkészülés jegyében munkatársaink a szén-hidrogének radiolízisének kutatása során külföldi együttműködések keretében, más országok laboratóriumaiban már korábban is dolgoztak és értek el eredményeket impulzusteknikával, éspedig a következő területeken:

- a fázis és sűrűség hatása a töltéshordozók mozgására alifás alkánokban /8–11/,

- ciklohexán és származékai fluoreszcenciájának és kémiai reakcióinak összefüggése /12–15/,

- ciklopentil- és ciklohexilgyökök reakcióinak kinetikája /16/,

- cikloalkén- és metil-ciklohexénionok reakciói /17–19/,

- alkánokban lejátszódó elektronszolvatáció /20/.

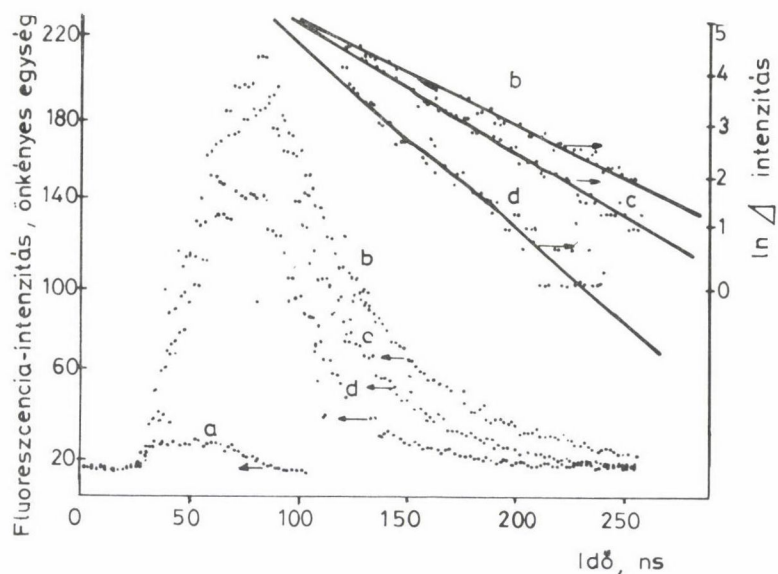
Nehézatom-hatás az aromások radiolízisében

Impulzusradiolízis vizsgálatainkat, mint azt sok más helyen is tették, emissziós mérésekkel kezdtük, éspedig a xenon nehézatom-hatás mechanizmusának tanulmányozásával /21–24/. A xenon a spintiltott átmenetek elősegítésével, tehát a szingulett–triplett és a triplett–szingulett átmenetek sebességének növelésével avatkozik be a kémiai folyamatokba. A közegben a túlnyomórészt az oldószer által elnyelt energia nagy része töltés- vagy energiaátviteli mechanizmussal az oldott aromás molekulára vándorol, és végül is annak szingulett vagy triplett gerjesztett állapotát hozza létre.

Oldószerként alkánokat vagy benzolt használtunk. A 2,3-dimetil-naftalin lecsengési görbéit az 1. ábra mutatja. Legfontosabb tapasztalataink a következők:

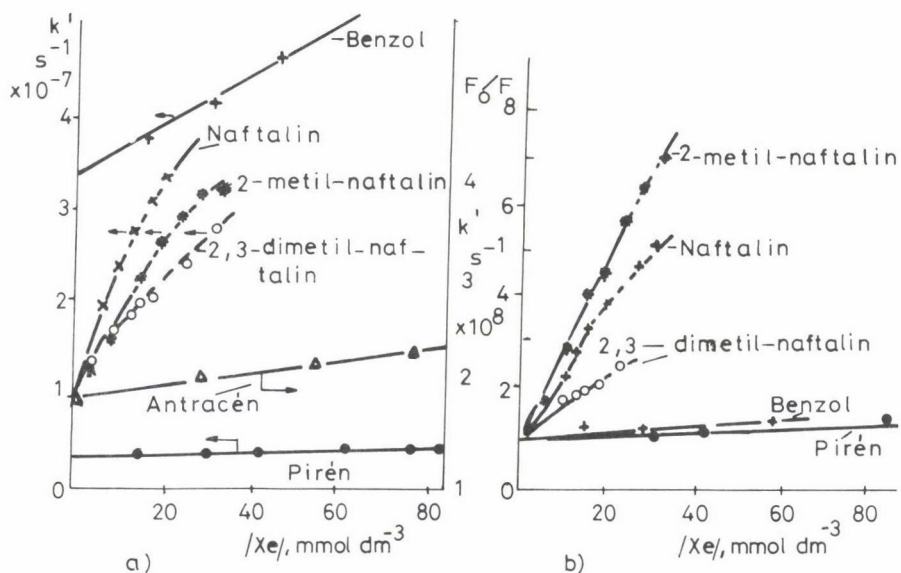
- Valamennyi vizsgált aromásnál viszonylag nagymértékű a nehézatom-hatás, amely a fluoreszcencia-lecsengés sebességi együtthatójának növekedésében és az integrált fluoreszcencia-intenzitás csökkenésében nyilvánul meg.

- A lecsengési sebességi együtthatókat, illetve a reciprokon fluoreszcencia-intenzitásokat a xenonkoncentráció függvényében ábrázolva pirén és benzol esetében egyeneseket kapunk (2. ábra). A naftalint és származékait, valamint az antracént tartalmazó oldatokban azonban 20, illetve 80 mmol dm⁻³ xenon koncentrációtól a görbék lefelé történő elhajlása figyelhető meg.



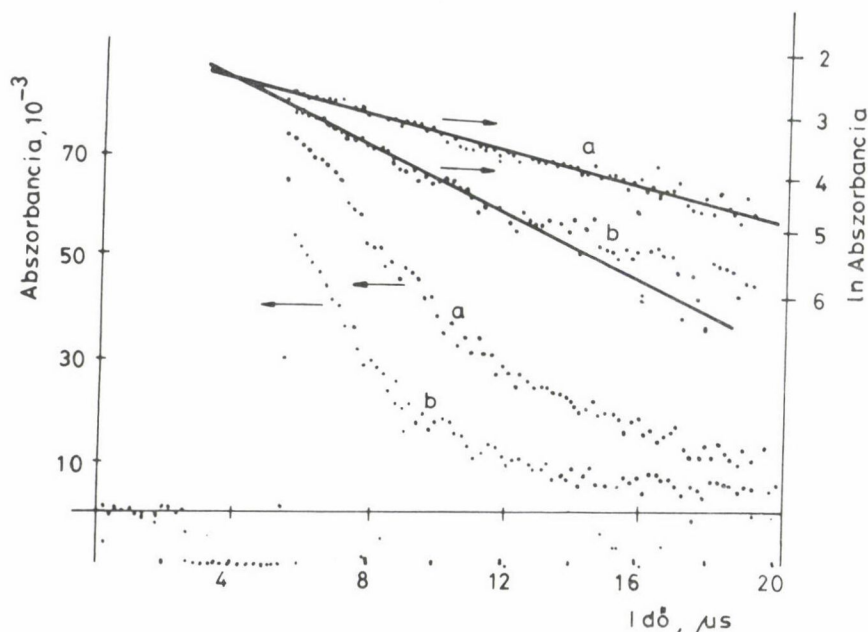
1. ábra. 1 mmol dm⁻³ 2,3-dimetil-naftalint tartalmazó ciklohexános oldatokban észlelt fluoreszcencia lecsengési görbék xenon nélkül és xenonnal.

a) Cserenkov sugárzás, b–d) xenonkoncentrációk, mmol dm⁻³: b: 0, c: 4,5, d: 13,5



2. ábra. Néhány aromás szénhidrogén fluoreszcencialecsengési

a) sebességi együtthatója, illetve b) integrált fluoreszcenciaintenzitása Stern–Volmer típusú ábrázolásban. Oldószer: ciklohexán



3. ábra. 10 mmol dm^{-3} naftalint tartalmazó benzolos oldatokban a triplett–triplett abszorpció lecsengése 425 nm-nél. a–b) xenonkoncentrációk, mmol dm^{-3} : a: 0, b: 1,7

— A kioltás sebességi együtthatója erősen függ a molekulaszervezettől. A pirén gerjesztett állapotának kioltásakor mindössze $2 \cdot 10^7$, míg naftalin esetében $1 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

— Az oldószer gyakorlatilag nem befolyásolja a kioltási sebességi együttható értékét.

— A hőmérséklet növekedésének hatására a kioltási sebességi együttható vagy nem változik, vagy valamelyest csökken.

A triplett gerjesztett molekulák lecsengésében a nehézatombatást a triplett–triplett abszorpció nyomon követésével tanulmányoztuk (3. ábra). A triplett aromás molekulák fényabszorpciója a 300–600 nm tartományban erős és jellegzetes. A kinetikai kép azonban meglehetősen összetett, hiszen a triplett gerjesztett aromás molekulák természetes élettartama hosszú, millisekundum vagy szekundum nagyságrendű, és ezért a triplett–triplett annihilációt is figyelembe kell venni. Az annihilációban a szingulett gerjesztett molekulák újbóli képződése is végbemegy, és így jön létre az ún. annihilációs vagy késleltetett fluoreszcencia. A megfelelő differenciálegyenletrendszer kis kezdeti triplett gerjesztett molekulakonzentráció esetére analitikusan megoldható. A szingulett és triplett koncentrációk időfüggését a (9) és (10) egyenlet írja le:



$$\alpha + \beta + \gamma = 2$$

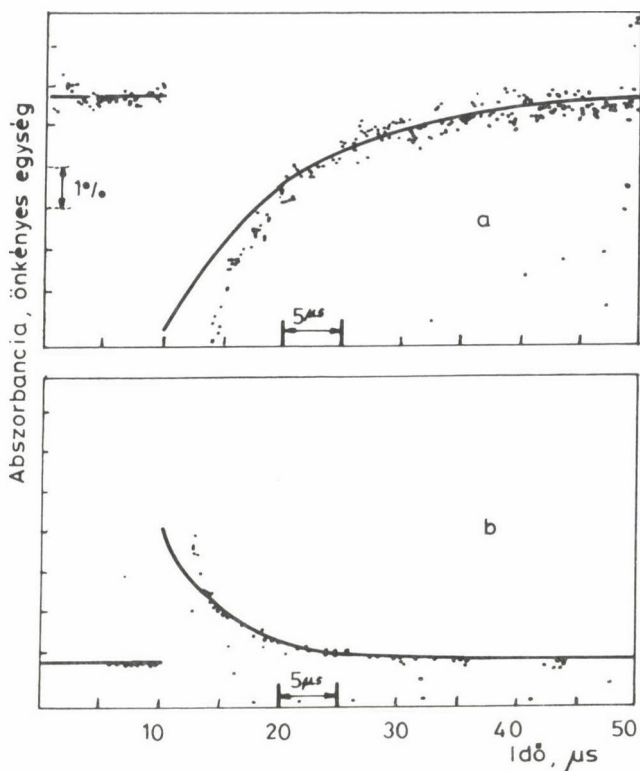
$$/S/ = K \exp(-2k_d t) + (/S/_0 - K) \exp(-k_3 + k_4)t) \quad (9)$$

$$/T/ = \frac{k_d /T/_0}{(k_d + k_a /T/_0) \exp(k_d t) - k_a /T/_0} \quad (10)$$

ahol K állandó, amely k_3 - k_8 -at, $/Xe/-t$ és $/T/_0$ -at tartalmazza, $/S/$, $/T/$ és $/S/_0$, $/T/_0$ a szingulett és triplett koncentrációk t és $t = 0$ időnél, $k_d = k_5 + k_7/Xe/$, $k_a = k_8(2 - \beta - \alpha k_4)/(k_3 + k_4)$, $/Xe/$ pedig a xenon koncentrációja.

A szingulett gerjesztett molekulák lecsengése két exponenciális függvény összegeként adódik, melyek közül a második 1-2 μs -nál rövidebb idő alatt megy végbe. Hosszabb időknél tehát a leírás egy exponenciális lecsengéssel írható le a triplett koncentráció is. A szingulett lecsengés sebességi együtthatója azonban kétszerese a triplett lecsengésének. Az elméleti levezetések eredményét a gyakorlat (4. ábra) is igazolja. Nagyobb xenonkoncentrációnál a pszeudo elsőrendű sebességi együttható, a szingulett lecsengéshez hasonlóan, itt sem lineárisan változik az adalék koncentrációjával: nagyobb koncentrációnál a görbe lefelé hajol.

A xenon által okozott triplettkioltás sebességi együtthatója $k_8 = 10^5 - 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Az értékek 2-3 nagyságrenddel kisebbek a szingulett kioltására tapasztalt értékeknél. A triplett kioltásnál észlelt kisebb érték oka a $T_n \rightarrow S_0$ átmenet közötti nagy és a $S_1 \rightarrow T_1$ közötti kis



4. ábra. 5 mmol dm^{-3} bifenilt tartalmazó benzolos oldatokban mért lecsengési görbék.

Dózis: 10 Gy , $/\text{Xe}/$: 60 mmol dm^{-3} .

a) λ : 360 nm , $k_D = 9,5 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$; b) λ : 315 nm , $2 k_D = 1,85 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

energiakülönbség, részint pedig az, hogy a $S_1 \rightarrow T_1$ átmenetet közbülső triplett állapotok is elősegíthetik.

Mind a szingulett, mind a triplett állapot kioltásakor kapott sebességi együtthatók nagyságrendekkel kisebbek a diffúziószabályozott sebességi együtthatónál. Jelentősen eltérő viszkozitású alkánokban azonos sebességi együtthatókat mértünk, és a sebességi együtthatók nem növekedtek a hőmérséklet növelésével.

Ezért a kioltás kinetikai kezelésekor az ütközési komplex képződési sebessége mellett (a sebességi együttható a diffúziószabályozott sebességi együtthatóval vehető azonosnak) a disszociáció sebességét és a komplexben az intersystem crossing (ISC) reakció sebességét is figyelembe kell venni.



A (11) sémában $A^{\cdot X}$ a gerjesztett aromás molekulára, $(AXe)^{\cdot X}$ pedig a xenonnal alkotott ütközési exciplexre (két különböző molekulából álló, csak gerjesztett állapotban létező komplexre) utal. Az exciplex kötési energiája a termikus energiához viszonyítottan kicsi.

Mint azt Shimizu és Azumi kimutatta /25/, a lecsengési sebességi együttható gyors exciplex képződés és bomlás esetén a következő módon írható fel ($K = k_{ME}/k_{EM}$):

$$k' = k + (k_E - k) \frac{K/Xe/}{1 + K/Xe/} \quad (12)$$

$$\frac{F_0}{F} = 1 + \frac{k_E - k}{k} \frac{K/Xe/}{1 + K/Xe/} \quad (13)$$

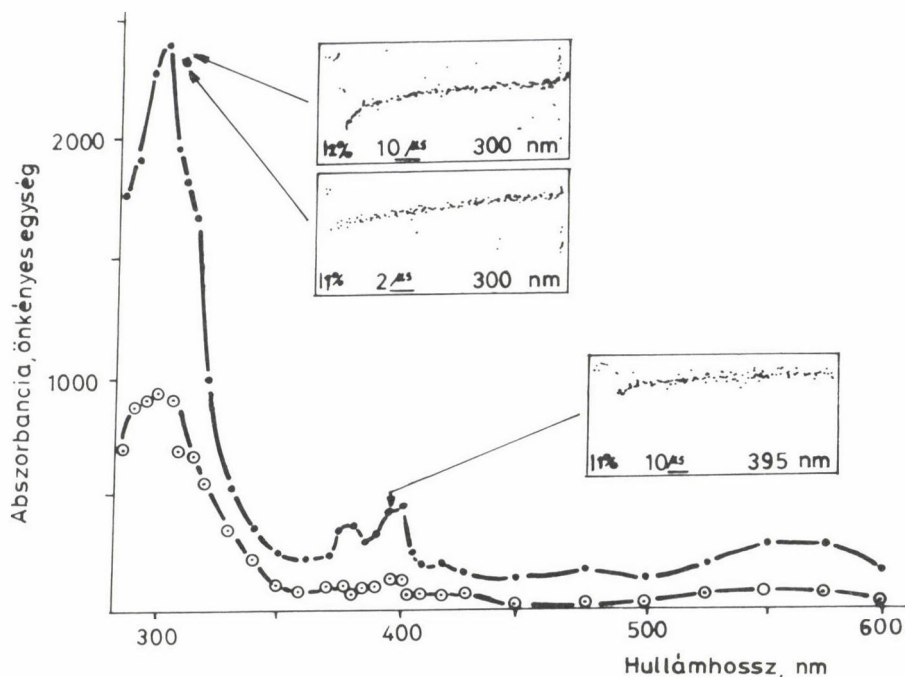
Ez a kifejezés jól írja le a Stern--Volmer típusú ábrázolásmódban lefelé hajló görbéket. Ha a $K/Xe/$ szorzat kicsi, a koncentrációfüggés lineáris Stern--Volmer típusú kapcsolattá egyszerűsödik.

Az exciplexképződés egyensúlyi állandója 1 és $10 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ közöttinek adódik. Az exciplexben az ISC reakció sebességi együtthatója legalább egy nagyságrenddel nagyobb, mint a monomerben.

Oxidáció és antioxidáns hatás szénhidrogénekben és polietilénben

Kutatásaink fontos területe az oxidáció és az antioxidáns hatás tanulmányozása. Ezért a későbbiekben ismertetésre kerülő vizes rendszerek mellett számos vizsgálatot végeztünk apoláris rendszerekben is, főként a polimerekben végbemenő oxidáció gátlásának megismerésére. Modellanyagként különféle alkánokat, így elsősorban ciklohexánt, n-hexadekánt és n-heptadekánt, valamint polietilént választottunk. Részletesebben a ciklohexánban és a polietilénben végzett vizsgálatokról számolunk be.

Az autooxidáció gátlására a műanyagokhoz mindig kevernek antioxidánsokat. Ezek között gyakoriak a könnyen absztrahálható hidrogénatomot tartalmazó fenol- vagy amin-típusú vegyületek, amelyek hatásmechanizmusa az oxidációs lánc letörése. (Az élő szervezetek egyik legfontosabb antioxidánsa, az E-vitamin is fenol-típusú vegyület.)



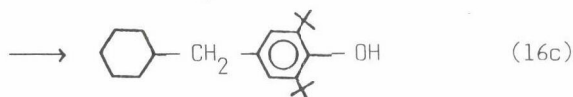
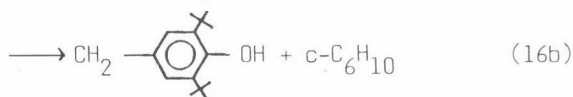
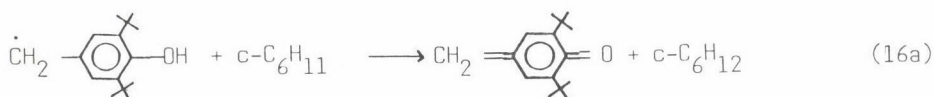
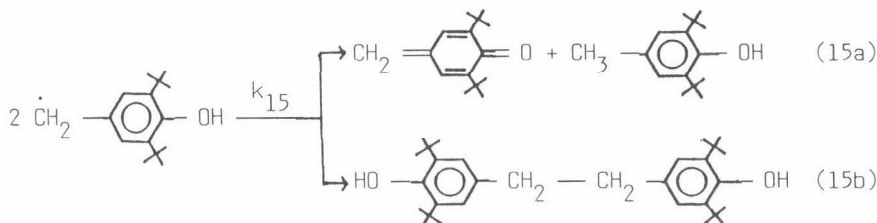
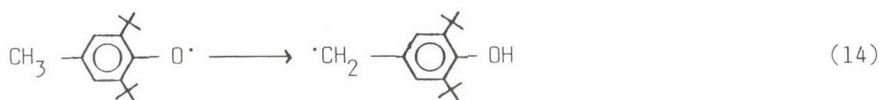
5. ábra. $1,3 \text{ mmol dm}^{-3}$ DBC-t tartalmazó ciklohexános oldatokban az elektronimpulzust 3 (●), illetve 70 μs -mal (○) követően készült abszorpciós spektrumok. A betétek az oszcilloszkópi felvételeket mutatják, 300, illetve 395 nm-nél

A műanyagiparban gyakran alkalmazott antioxidáns, a 2,6-di-tert-butil-krezol (DBC) ciklohexános oldatát besugározva a látható-közeli UV-tartományban több maximummal rendelkező elnyelési színekép (5. ábra) kapunk, amely a fenoxil típusú gyöktől származik /26–28/. A fenoxil típusú gyökök jellemzője, hogy 400 nm táján kettős csúcsuk van.

A fenoxilgyökök főként a ciklohexánról az aromás molekulára történő töltés- és energiaátvitellel keletkeznek. Oxigén jelenlétében a ciklohexánból ciklohexil-peroxi gyökök jönnek létre. Ezek reakcióiban is képződnek fenoxilgyökök, bár a reakció meglehetősen lassú: $k \approx 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

Mint az 5. ábra oszcilloszkópi felvételeiből is látható, a fenoxil típusú gyök, pontosabban a 300 nm-nél mérhető elnyelés lecsengése két szakaszra bontható. Az első viszonylag gyors, kb. 50 μs alatt lejátszódó elsőrend szerint változó szakasz, melyet milliszekundumokig tartó másodrend szerinti eltűnés követ. Véleményünk szerint az elsőrendű szakasz a fenoxil típusú gyök átizomerizálása benzil típusú gyökké, a (14) egyenlet szerint, a lassúbb, a másodrendű szakasz pedig a benzil típusú gyökök egymás közti (15)

reakciója, mely diszproporcionálódással jár, érdekes, ún. kinometid típusú vegyület képződésével:



Viszonylag nagy alkilgyök-koncentráció esetén azonban nem ez a helyzet, ha a kísérletet kis dózisteljesítményű sztatikus gamma-radiolízissel végezzük, mivel a kis töménységben képződő benzil típusú gyökök egymás közti reakciója viszonylag lassú, és ezért a benzil típusú gyökök főként ciklohexilgyökökkel kombinálódnak (16). Oxigén jelenlétében azonban a ciklohexilgyökök gyorsan peroxigyökökké alakulnak át, melyek kevésbé reakcióképesek, így a benzil típusú gyökök egymás közötti reakciókban tűnnek el a rendszerből.

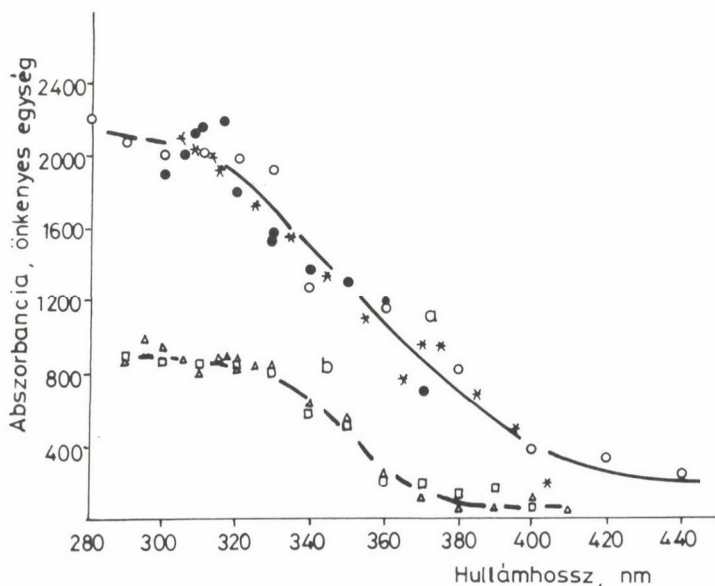
Vizsgálatainkat polietilénben úgy végeztük, hogy 1 cm élhosszúságú kockákat állítottunk elő. Az így készített minta azonban részben kristályos szerkezetű, és így nem átlátszó. Ha azonban 100 °C fölé melegítjük, a polimer átlátszóvá válik, de még kb. 130 °C-ig formatartó marad. A tiszta polietilénben az UV-tartományból az IR felé haladva fokozatosan csökkenő fényabszorpció észlelhető, amelyet adalékokkal végzett kiterjedt vizsgálataink alapján az UV-tartományban semleges alkilgyököknek, a láthatóban pedig alkilgyök-kationoknak tulajdonítunk. A kationok gyorsan, 10-20 µs alatt eltűnnek a rendszerből. Az alkilgyökök lecsengése lassúbb, és részben unimolekulásan al-

lil típusú gyökké történő H_2 eliminálódással megy végbe. Ha a polietilén DBC-t tartalmaz, fenoxil típusú gyökre jellemző színképet kapunk. Vizsgálataink alapján úgy tűnik, hogy a DBC már 10 mmol dm^{-3} koncentrációban is képes az oxidációs láncok teljes mértékű letörésére.

Észterek radiolízise. Akrilátok polimerizációja

A sugárhatás-kémia gyakorlati alkalmazásának egyik fontos területe a kis energiájú (200 keV körüli) elektrongyorsítók révén történő felületbevonás papír, fa, műanyag és fém felületeken. Ez általában akrilátok sugárzásos polimerizációját jelenti. Világszerte már több, mint 300 ilyen üzem van.

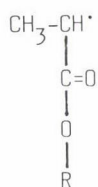
Újabb az akrilátok polimerizációjának kutatása keretében elsősorban a hexándiol-diakrilát (HDDA) polimerizációját vizsgáljuk tiszta monomerben, illetve ciklohexán-elegyekben [29]. Az utóbbiakban felvett spektrumot a 6. ábra mutatja, mely meglehetősen jellegtelen, 310 nm táján enyhe maximummal. A jel lecsengése néhány száz mikrosecundum alatt, közelítően másodrendű kinetikával megy végbe: $2k = 5 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. A köztitermék az irodalom szerint egyaránt lehet anion és semleges gyök. Az irodalomban egyetlen impulzusradiolízisre utaló vizsgálatot találtunk, melyet 100 K körüli hőmérsékleten



6. ábra. 20 mmol dm^{-3} HDDA (a), illetve 20 mmol dm^{-3} α -klór-propionsav-metilészter (b) ciklohexános oldatában felvett abszorpciós spektrumok. A különböző jelek eltérő mérési sorozatokhoz tartoznak

végeztek tetrahidrofuranban, anionra, illetve anionos polimerizációra követ-
keztetve /30/.

A mi kutatásaink szerint viszont a köztitermék semleges gyök (a). Erre
utalnak azok a vizsgálataink is, amelyekben a feltételezett szerkezetű gyö-
köt más módon, α -klór-propionsav-metilészter oldatának besugárzásával ál-
lítottuk elő: ennek során a gyök az elektronok disszociatív befogásával, Cl^-
eliminációjával jön létre. A két gyök szinképe nagyon hasonló. Az észterből
képzett gyökök eltűnésének bimolekulás sebességi együtthatója $2k = 4 \cdot 10^9$
 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{s}^{-1}$. A tiszta akrilátban az abszorpciós jel kb. 1 ms alatt tűnik
el. Levegő jelenlétében ez a gyök is peroxigyökké alakul át (b), ami magya-
rázatul szolgál az ipari méretekben végzett reakció erős oxigénfüggésére.



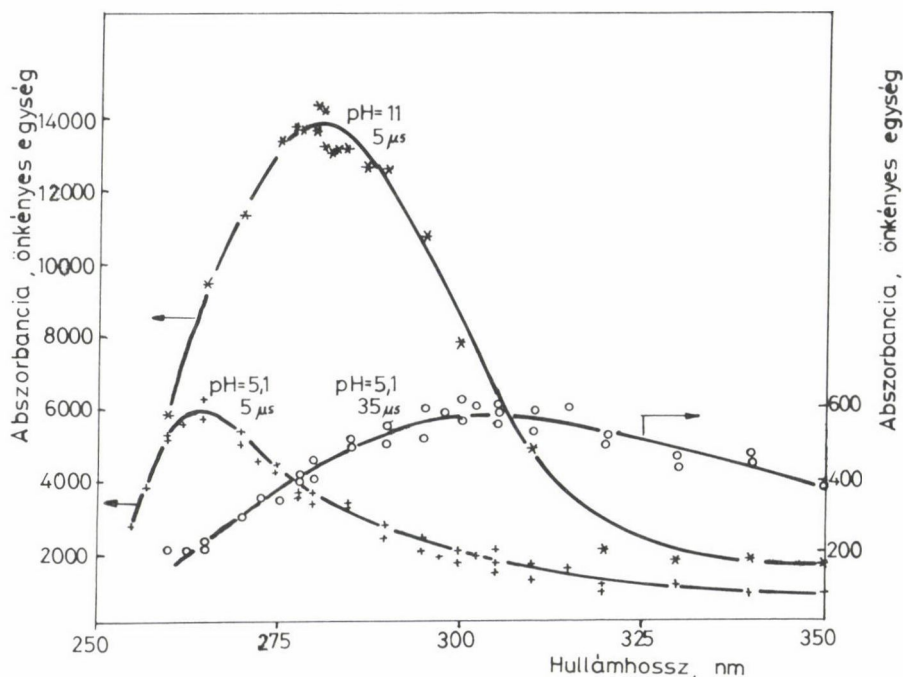
(a)



(b)

A szénhidrogénekben végbemenő reakciókon kívül számos vizsgálatot végez-
tünk a vizes rendszerek radiolízisével is. Általánosabb kép elérése céljából
az akrilátok mellett /31–33/ a telített propionsav-etilészter /34/ és két
dikarbonsav észter, a dietil-maleát és a dietil-fumarát /33, 35/ sugárbomlá-
sát tanulmányoztuk. Az etil-propionát a zsírsavak modellvegyületeként szol-
gál, míg a dietil-maleát és -fumarát sugárhatás-kémiai reakcióinak megisme-
rése fontos lehet az élő szervezetekben végbemenő oxidációs-redukciós reak-
ciókkal kapcsolatban is (citrát-kör). A dietil-maleátnak a rák sugárterápiá-
ja szempontjából is lehet jelentősége, mivel sugárszenzibilálónak szol-
gálhat /35/.

Híg vizes oldatokban az oldott anyag átalakulása a vízradiolízis közti-
termékeivel, hidratált elektronnal ($G(e_{\text{aq}}^-) = 2,7$), hidroxilgyökkel ($G(\text{OH}) =$
 $= 2,7$), illetve hidrogénatommal ($G(\text{H}) = 0,6$) végbemenő reakciók eredménye
/36/. Bizonyos szelektivitás, tehát a reakciók számának csökkentése úgy ér-
hető el, hogy az e_{aq}^- reakciójának tanulmányozásakor az OH gyököket terc-
butanol adalékolással kevésbé reakcióképes gyökökké alakítjuk át. Ezzel
szemben az OH gyökök reakcióinak vizsgálatakor az e_{aq}^- -t vízzel reagáltatva
OH gyöökké változtatják.

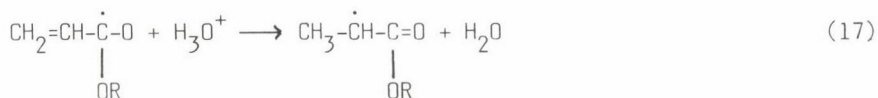


7. ábra. A hidroxi-etil-akrilát (HEA) elektron adduktjának színeképe kis és nagy pH-n közvetlenül az impulzus után és savas közegben 35 μ s-mal később.

Kis pH, savas közeg: $\text{HEA} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{HEAH}$, nagy pH, lúgos közeg: $\text{HEA} + e_{\text{aq}}^- \rightarrow \text{HEA}^-$

A vízben oldott etil-propionát e_{aq}^- -nal történő reakciójának sebességi együtthatója $7,5 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$; savas rendszerben ez az addukt igen rövid idő alatt ($\leq 100 \text{ ns}$) disszociál acil típusú gyökké ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$). Lúgos közegben a folyamat lassúbb: $k = 1,4 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. A hidroxilgyök 50% valószínűséggel α -helyzetből absztrahál a propionátról H-atomot ($k = 3,2 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$).

A telítetlen kettőskötést α -helyzetben tartalmazó észterek reakciói hidratált elektronnal ($k = 5 \cdot 10^9 \text{ } 3 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) és hidroxilgyökkel ($k = 5 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) rendkívül gyorsak. Az elektron a karboxil oxigénjében fogódik be. Az addukt feltehetően erősen konjugált szerkezetű, amit az akrilátoknál a 280 nm, a dikarbonsav észtereknél a 340 nm táján jelentkező erős fényabszorpciójuk is mutat: az extinkciós együttható 6000, illetve $12\,000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ körüli (7. ábra). A pH változtatására az addukt reverzibilisen protonálódhat $\text{pK} = 6-7$, illetve $4-5$ körüli értékkel. Az akrilátoknál a reverzibilis mellett a β -szénatomon irreverzibilis protonálódásra is sor kerül, ami α -karboxialkil-gyököt eredményez:



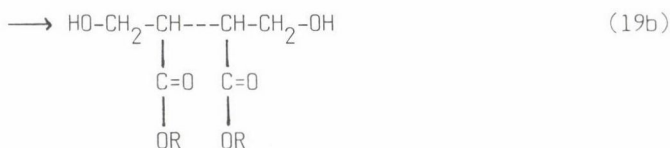
Az irreverzibilis protonálódás során egyes pufferek katalizáló hatása figyelhető meg.

Az α -karboxialkil gyökök abszorpciós maximumának helye 290–320 nm mind vízben, mind szénhidrogénekben [37], a lánczárás sebességi együtthatója pedig vízben $2,3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.

α -karboxialkil gyökök az OH-val történő reakcióban közvetlenül képződnek, például az akrilátok esetén:

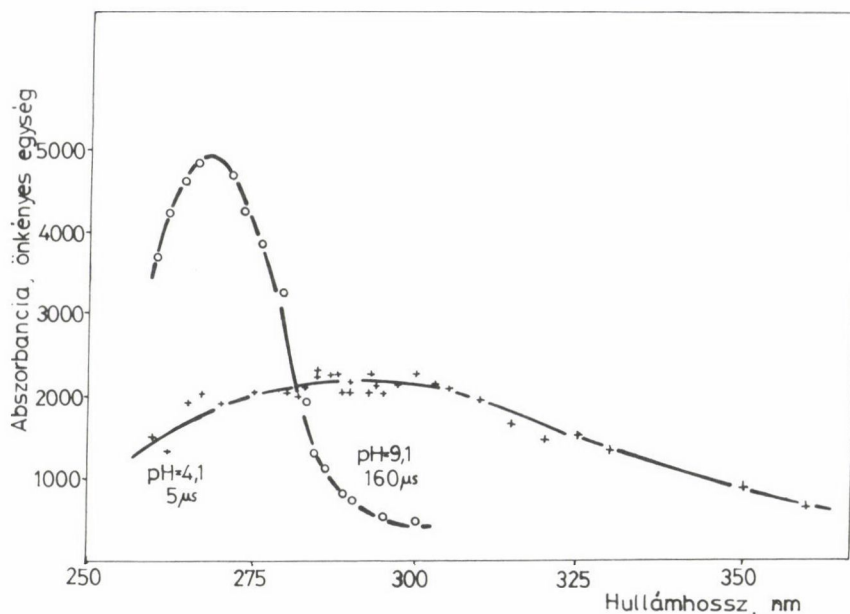


Két hidroxiladdukt-gyök terminációs reakciója β -helyzetben OH csoportot tartalmazó akrilátot eredményez (β -hidroxi-akrilsav észter), amely a megfelelő ketonnal keto--enol egyensúlyban van:



Lúgos oldatban az enolforma deprotonálódva ionizálódik, 268 nm maximummal erős maradékabszorbanciát eredményezve ($\epsilon \approx 6000 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, 8. ábra).

α -karboxialkil-gyökök által indukált oligomerizációs reakciókat már 1 mmol dm^{-3} koncentrációjú oldatokban is megfigyeltünk, ami a gyökök megnövekedett élettartamában nyilvánul meg. Az oligomerizáció kinetikájának vizsgálata további kutatásaink fontos részét alkotja.

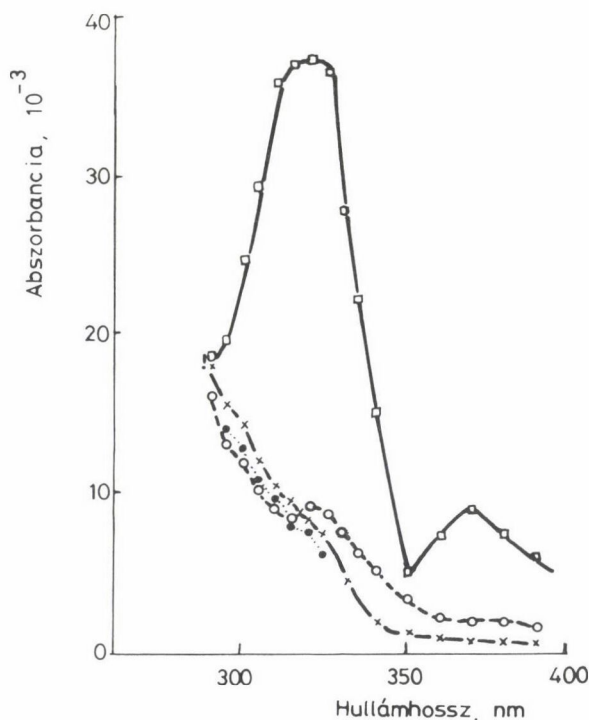


8. ábra. A hidroxi-etil-akrilát (HEA) OH adduktjának színeképe kis pH-n közvetlenül a pulzus után és nagy pH-n 160 μ s-mal az impulzus után. $\text{HEA} + \text{OH} \rightarrow \text{HEAOH}$

Aromás rendszerek

Környezetvédelmi szempontból jelentős lehet az aromás szénhidrogén-szennyezők eltávolítása vízből, besugárzással történő oxidálásuk útján. Ezen oxidáció mechanizmusának megismerésére impulzusradiolízis-vizsgálatokat végeztünk toluol, naftalin és β -metil-naftalin vizes oldatában. Meghatároztuk az oxidáló gyökök, a megfelelő OH addíciós- és aril-peroxigyökök képződési és bomlási sebességi együtthatóját. A 9. ábra N_2O -gázzal telített naftalinos vizes oldatnál az elektronimpulzust követő tranziens abszorpciós spektrumot, valamint az oxigéngázzal telített hasonló oldatoknál az impulzust követő különböző idő után észlelt abszorbanciákat mutatja 270–400 nm intervallumban.

A kapott eredmények alapján megállapítható, hogy az OH-gyökaddíció sebessége naftalin esetében nagyobb, mint toluolnál vagy benzolnál. Ez az eredmény korrelációra utal a molekula elektron-affinitása és az OH-addíciós aromás gyök képződési sebessége között. Kiderült az is, hogy a vizsgált rendszerek mindegyikénél az OH-addíciós gyök oxigénnel történő reakciója útján nyert peroxi-gyök képződési sebességi együtthatója közel azonos, és pedig kb. $4 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ értékű. 5–15 Gy impulzus $^{-1}$ dózisinál a peroxi-

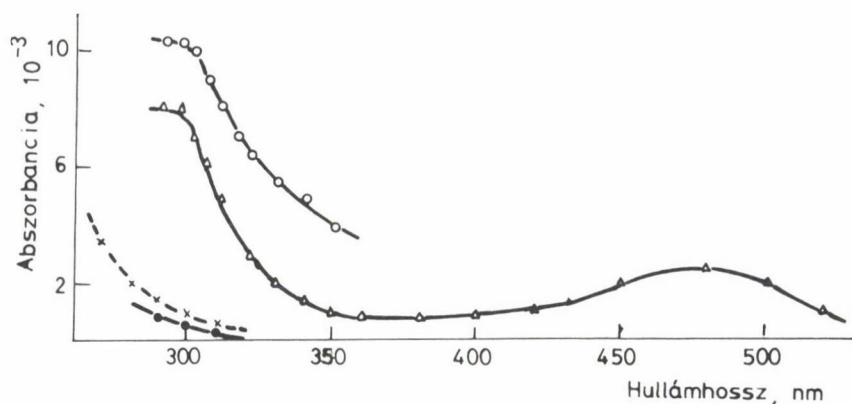


9. ábra. Vizes naftalin oldatokban felvett abszorpciós spektrumok.
 □ N₂O-dal telített oldat, 20 μs-mal a pulzus után, ○, ●, × O₂-nel telített oldat 20, 100, illetve 500 μs-mal az impulzus után

gyökök bomlása elsőrendű kinetika szerint történik, a megfelelő stabilis termék képződésével /38/.

Számos mérést végeztünk az alkoholos klórbenzol doziméter kémiai mechanizmusának megismerésére. Az oldat 24 tf% klórbenzolt tartalmaz. A dozimetriai értékelés alapja a disszociatív elektronbefogással előálló Cl⁻, illetve HCl mérése, mely titrálással vagy — az Intézetünkben kifejlesztett módszerrel, az ampullák felnyitása nélkül — nagyfrekvenciás vezetőképességi méréssel történhet. A doziméter fontos jellemzője, hogy a HCl-hozam mintegy öt nagyságrenden belül lineárisan változik a dózissal. Munkánkkal a széles tartományú linearitás okára kerestük a választ /39/.

A tiszta etanolban felvett tranziens abszorpciós spektrum etoxigyökökre utal, míg oxigén jelenlétében a megfelelő peroxigyök képződik (10. ábra). Ha az etanol kis mennyiségű klórbenzolt tartalmaz, az abszorbanca megnő, mivel a disszociatív elektronbefogással keletkező fenilgyök hidrogénatomot absztahál az etanolról:



10. ábra. Levegőmentesített és levegővel telített (x és ●) etanol, valamint etanol + 4 tf% klórbenzol oldat (○, △)abszorpciós spektruma közvetlenül az impulzus után

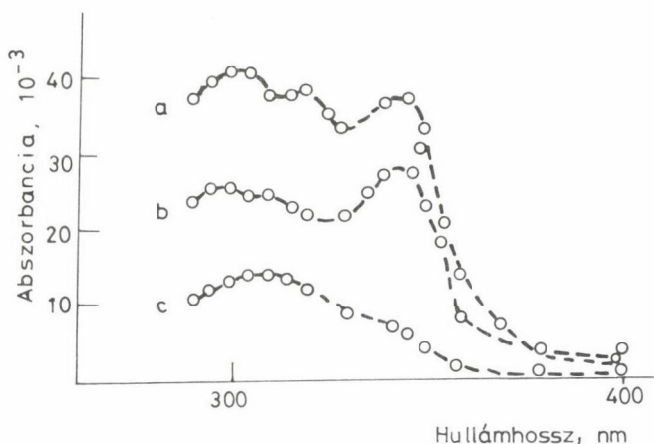


Tiszta klórbenzolt besugározva, a nyert színekben 300-400 nm között figyelhető meg fényelnyelés: a maximum 345 és 305 nm táján jelentkezik (11. ábra). A fényelnyelés a fenilgyököknek a klórbenzol molekulára történő addíciójakor előálló klór-bifenil-ciklohexadienil típusú gyöktől származik. Az abszorbancia lecsengése másodrendű kinetika szerint történik. A 305 nm-nél észlelt fényelnyeléshez az is hozzájárulhat, hogy a rendszerben kis hozammal Cl-atomok is képződnek, melyek addicionálódhatnak a klórbenzol molekulára:



A Cl-atomokat a szokásos módon, LiCl tartalmú oldatokkal, a Cl_2^- -anionok fényelnyelése alapján mutattuk ki. Etanol jelenlétében a klóratomok hidrogénatomot absztrahálnak, amit a 305 nm-nél mutatkozó abszorbancia csökkenése is jelez. A doziméterben a teljes HCl hozamnak mintegy 10%-a jön létre Cl-atomok útján.

A ciklohexadienil típusú gyökök konjugált szerkezetű dimereket, tetramereket stb. létrehozva tűnnek el az oldatból. Fontos megállapítás, hogy a



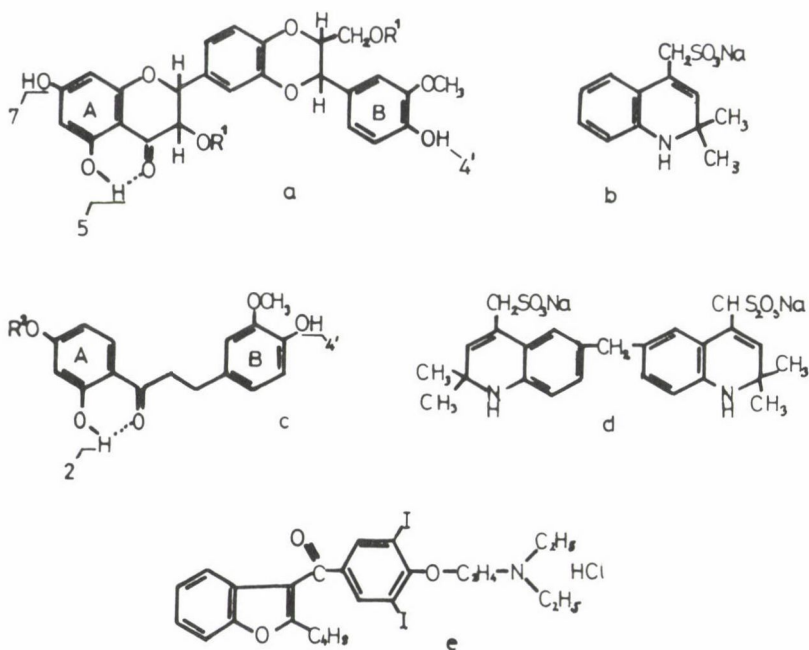
11. ábra. 0 (a), 1 (b) és 76 (c) tf% etanolt tartalmazó klórbenzol oldatban felvett abszorpciós spektrumok közvetlenül az impulzus után

ciklohexadienil típusú gyökök hozama a nagy etanoltartalmú oldatokban kicsi, mivel a fenilgyök a klórbenzolra történő addíció helyett az etanolról absztrahál hidrogénatomot, miközben benzollá alakul. Ezáltal — a tiszta klórbenzol radiolízise során tapasztaltakhoz képest — a klórbenzol bomlásának mértéke a felére csökken, és csak kis hozammal képződnek konjugált dimer, tetramer stb. molekulák. Az utóbbiak pedig — kisebb ionizációs és gerjesztési energiájuk következtében — a HCl képződés erős dóziszfüggését eredményeznék. Ez lehet az alapja a sósavhozam jelentős intervallumú dóziszfüggetlenségének, és ezáltal a doziméter széles dózistartományú alkalmazhatóságának.

Biokémiai jellegű vizsgálatok

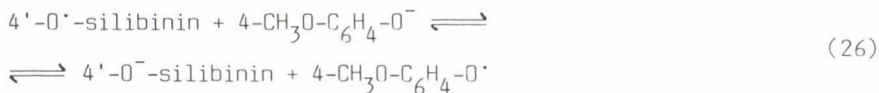
Számos gyógyszer hatásmechanizmusában jelentős szerep jut a szabadgyökök oxidációs vagy redukciós reakcióinak. Ezek vizsgálatában jó módszer az impulzusradiolízis, mely sok esetben a biológiailag meghatározó kémhatástartományban az egyedül használható in vitro metodika /40–43/.

A silibinin flavolignán antioxidáns májvédő gyógyszer (12a. ábra). A 13. ábra spektruma azt igazolja, hogy pH = 7 kémhatás esetén az oxidáló gyökök támadáspontja szelektíven az orto-metoxi-fenol szerkezet. A reakciósebességi együttható ($k = 4,4 \cdot 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$) alig marad el a diffúzióvezérelt folyamatokétól ($k = 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$). A molekula dihidroxikromanon szerkezete az oxidáció szempontjából inaktív: 500 nm hullámhossz fe-

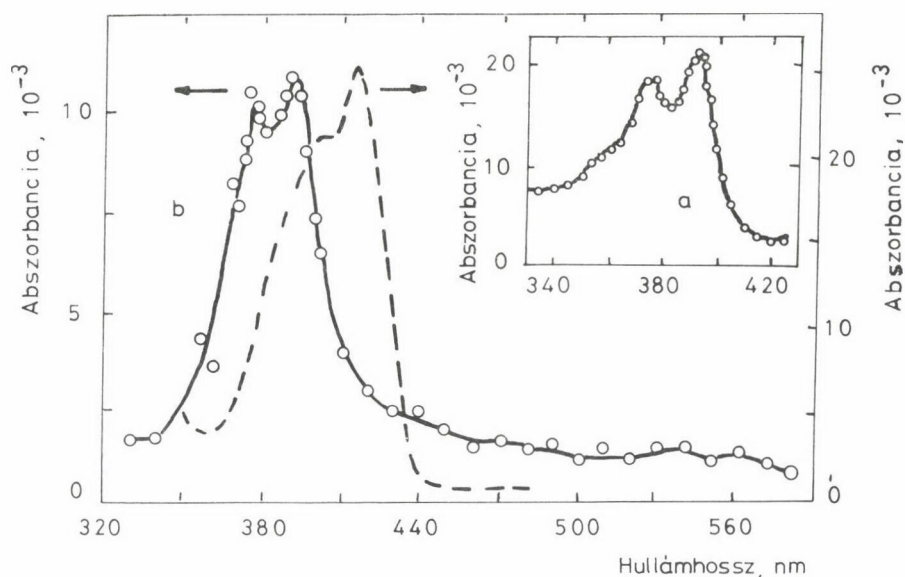


12. ábra. A vizsgált gyógyszer-hatóanyagok szerkezeti képlete.
 a) silibinin ($R^I = H$) és dihemiszukcinált-nátrium sója ($R^I = CO(CH_2)_3COONa$),
 b) CH-402, c) C19 ($R^2 = (CH_2)_3SO_3Na$, d) MTDQ-DS, e) amidarone HCl

lett nem mutatkozik tranziens fényabszorpció. Para-metoxifenolt és silibinint tartalmazó, lúgos kémhatású vizes oldatban meghatározott tranziens spektrum azt igazolja, hogy az azidgyökkel iniciált, egyensúlyra vezető elektronátadása reakció mérhető sebességgel játszódik le:



A redox egyensúlyi reakció alapján megállapított egyelektron redukciós potenciálja szerint a silibinin nem könnyen oxidálható polifenol ugyan, termodinamikailag mégis alkalmas a triptofán vagy tirozin aminosavakon létesült gyökhelyek redukció útján történő megszüntetésére ("repair"). Az orto- és parahelyzetben di- és trihidroxyszubsztituált fenolok jóval kisebb redukciós potenciálja az antioxidáns tulajdonságok szempontjából kedvezőbb, éppen ezért azonban autoxidációra hajlamosak, melynek során toxikus szuperoxidgyökök keletkezhetnek.



13. ábra. Szubsztituált fenoxilgyökök tranziens abszorpciós spektruma (A = abszorbancia, 10 Gy dózisa átszámítva).

- a) C19 modellvegyületből keletkező orto-metoxi-fenoxilgyök,
b) silibininből képződő orto-metoxi-fenoxilgyök (pH = 7) és 4-metoxi-fenoxilgyök (szaggatott vonal),
c) tranziens egyensúly silibinin : 4 Metoxifenol (6:1) elegyben (pH = 11,3)

A metoxicsoporttal többszörösen szubsztituált fenolok és flavonoidok autoxidációra kevésbé érzékenyek, ezért az antioxidáns-kutatás szempontjából figyelmet érdemelnek.

Egyes dihidrokinolin-származékok (pl. CH-402, MTDQ-DS, 12. ábra) inhi-beálják a szuperoxid aniongyökök részvételével lejátszódó enzimatisz folyamatokat, így az adrenalin--adrenokrom átalakulást és a citokrom c redukcióját a xantin/xantin-oxidáz enzimrendszer jelenlétében. Az impulzusradiolízissel kapott eredmények szerint a könnyen oxidálható dihidrokinolinok alkalmasak a toxikus szuperoxid-aniongyök redukciójára. Ismeretes, hogy e gyökök a pH-tól és a reagáló partner egyelektronos redukciós potenciáljától függően oxidációs és redukciós reakciókra egyaránt képesek.

A klinikai gyakorlatban bevált amiodarone (12. ábra, e) szívgyógyszer egyes mellékhatásai (pl. pneumonitisz, máj- és veserendellenességek) az általa indukált toxikus gyökökkel magyarázható: méréseink szerint ezek reduk-tív dehalogéneződés során keletkező arilgyökök. Kimutattuk, hogy a redukciós reakció centruma a ketocsoport: redukált formájának dehalogénezéssel történő

stabilizálódása — az aromás gyűrű közreműködésével — jelentősen lassúbb folyamat.

A gamma-radiolízissel és végtermékanalízissel kombinált impulzusradiolízis kísérleteink alapján feltételezzük, hogy az amiodarone toxicitása a redukatív dehalogéneződés során keletkező arilgyökökre vezethető vissza. A redukció a vegyület in vivo metabolizmusának fontos része: a részlegesen és teljesen dehalogénezett származékok a szer legfontosabb metabolitjai közé tartoznak.

Vas(II)-cianokomplexek vizes oldata

Vizsgálatainkat a Veszprémi Egyetem Általános és Szervetlen Kémiai Tan-
székével közösen végeztük, és az impulzusradiolízist lézerfotolízissel kombináltuk.

Etilénglikol-víz rendszerben oldott $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} - \text{BrO}_3^- - \text{CN}^-$ elegyben tanulmányoztuk az oxidáló és redukáló gyököket /44/. Azonosítottuk a BrO_3^- okozta elektron-scavengeléssel előállított $\cdot\text{BrO}_2$ gyököket, és tanulmányoztuk reakcióikat, pl. a hidroxilgyökök képződését. A hidroxilgyök etilénglikollal történő reakciója a redukáló tulajdonságú reaktív $\cdot\text{CHCH}_2(\text{OH})_2$ gyökre vezet, valamint olyan vegyületekre, melyek révén a $\cdot\text{BrO}_2$ gyökből és ferrocianidból lassú sötétreakcióban ferricianid képződik.

Kimutattuk, hogy $\text{K}_2/\text{Fe}(\text{bpy})(\text{CN})_4/$ vizes oldatában 266 nm-es lézergé-
jesztés hatására hidratált elektronok keletkeznek. A hidratált elektronok, mint arra a párhuzamosan végzett lézerfotolízis és impulzusradiolízis vizs-
gálatok utalnak, befogódik a komplexen, és pedig annak bipiridil részén. Így a komplexben a vas 1-es oxidációs fokú. Ha a rendszer metilviologént (1,1-
dimetil-4,4-bipiridiliumot) is tartalmaz, annak redukált formája jön létre, amely a foton energiáját "tárolja" /45/.

Nem reakciókinetikai, tehát az impulzust követő tranziens spektrum fel-
vétélén, hanem az elektrongyorsító által szolgáltatott dózissal való besu-
gárgáson alapulnak a bifenol-A típusú epoxigyantákban végzett, pozitron-
élettartam mérések, melyeket az ELTE Természettudományi Kara Magkémiai Labo-
ratóriumával közösen végeztünk. Kiderült, hogy egyrészt a szabad gyökök nagy
koncentrációja ellenére alig van pozitronium-inhibíció, tehát a gyökök sta-
bilisak, másrészt a különbségek a kis dózistartományra korlátozódnak. Az el-
térések főként a polimerben lévő szabad térfogatok eltéréseivel értelmezhe-
tők, melyre viszont az adalékanyagok összetétele és koncentrációja hat /46/.

Az alkalmazott kutatási és fejlesztési munkánk (dozimetria, félvezető-technológia, orvosi eszközök sugársterilizése, élelmiszerek sugárkezelése) meghaladja e dolgozat keretét /47–49/.

Köszönetnyilvánítás

A munka részben az 1889. számú OTKA szerződés keretében készült. Köszönetünket fejezzük ki a támogatásért.

Összefoglalás

A külföldön végzett szénhidrogén-vizsgálataik után 1983 óta az Intézet saját, 4MeV energiájú, LINAC elektrongyorsítójával kerül sor sugárhatás-kémiai reakciókinetikai kutatásaikra, melyekben a saját munkatársak mellett más bel- és külföldi kutatók is részt vesznek. Szénhidrogénekben oldott xenon hatását vizsgálva a nehézatommak a fluoreszcencia kinetikájára, a szingulett és triplett gerjesztett molekulák közötti energiaátmenetekre gyakorolt befolyásáról állapítottak meg összefüggéseket. Mérték fenolszármazékok alkánokra, polimerekre (polietilén), valamint oldataikra, továbbá biokémiai mintákra gyakorolt antioxidáns befolyását. Környezetvédelmi, illetve dozimetriai szempontból fontos egyes aromások (fenolszármazékok, illetve klórbenzololdatok) radiolízise. Silibinin, dihidrokinol-származékok és amidarone gyógyszerhatóanyagok impulzusradiolízise esetleges toxikus hatásukra adott magyarázatot. Sztatikus elektronbesugárzással lehetőséget adtak pozitron-élettartamok mérésére polimerekben, és számos technológiai jellegű kutatás-fejlesztésre is sor került (pl. félvezetők, orvosi eszközök, élelmiszerek sugártechnológiája).

Summary

After years of reaction kinetic research abroad, since 1983 it has been possible for the coworkers of the Institute, partly in co-operation with other scientists from Hungary and other countries, to continue their activity at home, with a 4 MeV, LINAC-type electron accelerator. Studying the effect of soluted xenon as a heavy atom perturber in hydrocarbon solvents on the kinetics of the fluorescence, relationships of energy transfer were determined between the triplet and singlet excited molecules. The antioxidant influence of phenol derivatives was observed on alkanes, polymers (polyethylene) and their solutions and also on biochemical materials. From the aspect of environmental protection or dosimetry the radiolysis of some aromatics (phenol type compounds, chlorobenzene solutions) is important. The pulse radiolysis of silybine, dihydroquinoline and amidarone type drugs helps to understand the reason of their possible toxicity. On the basis of static electron-irradiation the life-time of positrons was determined in polymers and successful R + D was performed on electron treatment of semiconductors, medical items, food, etc.

1. Norrish, R. D. W., Porter, G.: *Nature*, 164, 658 (1949).
2. McNeil, R., Richards, J. T., Thomas, J. K.: *J. Phys. Chem.*, 74, 2290 (1970).
3. Matheson, M. S., Dorfman, L. M.: *J. Chem. Phys.*, 232, 1757 (1960).
4. Keene, J. P.: *Nature*, 188, 843 (1960).
5. Földiák, G., György, I., Hargittai, P., Wojnárovits, L.: Szénhidrogének impulzusradiolízise. A kémia újabb eredményei, 72. kötet. Akadémiai Kiadó, Budapest, 1991.
6. Földiák, G.: *Radiat. Phys. Chem.*, 16, 451 (1980).
7. Földiák, G., Hargittai, P., Kaszanyiczky, L., Wojnárovits, L.: *Radioanal. Nucl. Chem. Articles*, 125, 19 (1988).
8. György, I., Freemann, G. R.: *J. Chem. Phys.*, 70, 4769 (1979).
9. György, I., Gee, N., Freeman, G. R., *Can. J. Chem.*, 63, 1105 (1987).
10. György, I., Freeman, G. R.: *J. Appl. Phys.*, 60, 3188 (1986).
11. György, I., Freeman, G. R.: *J. Chem. Phys.*, 86, 681 (1987).
12. Dellonte, S., Flamigni, L., Barigelletti, F.: *J. Phys. Chem.*, 88, 58 (1984).
13. Hermann, R., Mehnert, R., Wojnárovits, L.: *J. Luminescence*, 33, 69 (1985).
14. Luthjens, L. H., De Leng, H. C., Wojnárovits, L., Hummel, A.: *Radiat. Phys. Chem.*, 26, 509 (1985).
15. Wojnárovits, L., Luthjens, L. H., De Leng, H. C., Hummel, A.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 101, 349 (1986).
16. Földiák, G., Schuler, R. H.: *J. Phys. Chem.*, 82, 2756 (1978).
17. Cserép, Gy., Brede, O., Helmstreit, W., Mehnert, R.: *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 32, 15 (1978).
18. Brede, O., Mehnert, R., Naunmann, W., Cserép, Gy.: *Radiat. Phys. Chem.*, 20, 155 (1982).
19. Mehnert, R., Brede, O., Cserép, Gy.: *Radiat. Phys. Chem.*, 26, 353 (1985).
20. Atherton, S. J., Baxendale, J. H., Busi, F., Kovacs, A.: *Radiat. Phys. Chem.*, 28, 183 (1986).
21. Wojnárovits, L., Silberer, V., Földiák, G.: *Radiat. Phys. Chem.*, 28, 451 (1986).
22. Wojnárovits, L., Földiák, G.: *Proc. 6th Tihany Symp. Radiation Chemistry* (Eds Hedvig, P., Nyikos, L., Schiller, R.). Akadémiai Kiadó, Budapest, 1987, p. 331.
23. Wojnárovits, L., Földiák, G.: *Proc. 4th Working Meeting on Radiat. Interaction* (Eds Brede, O., Lubert, K.-H.). ZFI, Leipzig, 1988, p. 61.
24. Wojnárovits, L., Földiák, G.: *Radiat. Phys. Chem.*, 36, 223 (1990).
25. Shimizu, Y., Azumi, T.: *J. Phys. Chem.*, 86, 22 (1982).
26. Brede, O., Wojnárovits, L., Stephan, L., Taplick, T.: *Polym. Degrad. Stab.*, 24, 257 (1989).
27. Brede, O., Hermann, R., Wojnárovits, L., Stephan, L., Taplick, T.: *Radiat. Phys. Chem.*, 34, 403 (1989).
28. Brede, O., Wojnárovits, L.: *Radiat. Phys. Chem.*, 37, 537 (1991).
29. Wojnárovits, L., Takács, E., Dobó, J., Földiák, G.: *Radiat. Phys. Chem.*, 39, 59 (1992).
30. Schmidt, J., Mai, H., Decker, U.: *Proc. 4th Working Meeting on Radiat. Interaction* (Eds Brede, O., Lubert, K.-H.). ZFI, Leipzig, 1988, p. 589.
31. Sáfrány, Á., Wojnárovits, L.: *Radiat. Phys. Chem.*, 41, 531 (1993).
32. Sáfrány, Á., Bíró, Á., Wojnárovits, L.: *Radiat. Phys. Chem.*, 42, 1027 (1993).
33. Bíró, Á., Sáfrány, Á., Wojnárovits, L.: *Radiat. Phys. Chem.*, közlés alatt.
34. Bíró, Á., Wojnárovits, L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 166, 7 (1992).
35. Gazsó, L., Wojnárovits, L., Dám, A. A. M., Rétlaki, M.: *Proc. 7th Tihany Symp. Radiation Chemistry* (Eds Dobó, J., Nyikos, L., Schiller, R.). Hungarian Chem. Soc., Budapest, 1991, p. 417.
36. Baxendale, J. H., Busi, F. (Eds): *The Study of Fast Processes and Transient Species by Electron Pulse Radiolysis*. Reidel, Dordrecht, 1982.
37. Wojnárovits, L.: *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*, 166, 143 (1992).
38. Roder, M., Wojnárovits, L., Földiák, G.: *Radiat. Phys. Chem.*, 36, 223 (1990).
39. Kovács, A., Wojnárovits, L., Földiák, G., Horváth, A.: *Radiat. Phys. Chem.*, 41, 521 (1993).
40. Blázovics, A., György, I., Zsinka, A. J. N., Biacs, P., Földiák, G., Fehér, J.: *Free Rad. Res. Comms.*, 6, 217 (1989).

41. György, I., Blázovics, A., Fehér, J., Földiák, G.: Radiat. Phys. Chem., 96, 165 (1990).
42. György, I., Antus, S., Földiák, G.: Radiat. Phys. Chem., 39, 81 (1992).
43. György, I., Antus, S., Blázovics, A., Földiák, G.: Int. J. Radiat. Biol., 61, 603 (1992).
44. Szabó-Bárdos, E., Wojnárovits, L., Horváth, A.: J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 147, 215 (1991).
45. Horváth, A., Szőke, J., Wojnárovits, L.: Inorg. Chim. Acta, 179, 97 (1991).
46. Süvegh, K., Vértes, A., Wojnárovits, L., Földiák, G., Liszkay, L., Kajcsos, Zs.: J. Radioanal. Nucl., Letters, 145, 159 (1990).
47. Fuochi, P. G., Chirco, P., Portesine, M., Fasce, F., Kovacs, A.: High Dose Dosimetry for Radiation Processing (Proc. Symp. IAEA, Vienna, 1990). IAEA, Vienna, 1991, p. 83.
48. Földiák, G., Hargittai, P., Kaszanyiczki, L., Kovács, A.: IAEA Research Co-ordination Meeting, Technical Report. IAEA, közlés alatt.
49. Hargittai, P., Kovacs, A., Styevko, M.: International Symp. on Cost-Benefit Aspects of Food Irradiation Processing. Proc. Symp. IAEA-FAO-WHO (Aix-en-Provence, 1993) IAEA-SM-329/19, Vienna, 1993, p. 233.

AZ ALUMÍNIUMPASSZIVÁLÓDÁS NÉHÁNY KÉRDÉSE

TOMCSÁNYI LÁSZLÓ

(Veszprémi Egyetem Mérnöki Kar, Fizikai Kémia Tanszék,
8201 Veszprém, Pf. 158)

1. Bevezetés

Fémek "passzivitása" régóta ismert jelenség és a passzív réteg tulajdonságainak jellemzésére már eddig is sok munkát végeztek. A passzivitás mint a szilárd/szilárd/folyadék határfázisban lezajló heterogén elektrokémiai és kémiai reakciók eredménye mind az alapkutatás, mind a technológiai alkalmazás szempontjából fontos (sok modern "csúcstechnológia" a passzivitáson alapul).

A negatív standard potenciálú fémek felületét nedves levegőn elektrokémiai oxidáció eredményeként oxidréteg vonja be. Az oxidréteg kémiai összetételétől és fizikai tulajdonságaitól függően csökkenti az oxidáció sebességét, a fémfelület a korrózióval szemben ellenállóbbá, passzívvá válik.

A passzív film keletkezése komplex, több lépésből álló elektrokémiai folyamat, amelyben az egyes részfolyamatok egymással is kölcsönhatásban vannak. Az első monomolekuláris réteg (monolayer) képződése után a rendszer viselkedése az alapfém és a közeg minőségén kívül a film kémiai, villamos és mechanikai tulajdonságaitól függ. A technológiai alkalmazás szempontjából kedvező esetekben viszonylag homogén, szigetelő tulajdonságú, kémiaiilag inert passzív réteg keletkezik.

A passziválódó fémek további korróziója általában a felület egyes részein játszódik le. Ha ezeknek a helyeknek a teljes felülete jóval kisebb, mint az egész felület, akkor a korróziót lyukkorróziónak (pitting) nevezzük. Ebben az esetben a lokális fémoldódás sebessége gyakran sokkal nagyobb, mint egyenletes korróziónál, és a fémszerkezet nagyon rövid idő alatt tönkremegy.

A passziválódó fémek technológiai alkalmazásában a passzív film képződése és a lyukkorrózió egyaránt meghatározó jelentőségű. Így van ez az alumínium és ötvözeteként is, hiszen ezek elterjedt gyakorlati alkal-

mazásukat kis sűrűségük mellett elsősorban passzíválódó tulajdonságuknak köszönhetik.

Az alumínium standard potenciálja $-1,68$ V, relatív atomtömege $26,98$ és oxidációja során az oxidációs szám változása 3 , ezért elektrokémiai oxidációja nagy fajlagos energiát szolgáltat. (Az alumínium/levegő elem elméleti fajlagos energiája 2790 Wh/kg, míg pl. a Ni/Fe akkumulátoré 267 Wh/kg.) Ennek következtében az alumínium primér elemek anódjaként vagy katódos védelemben anódként is felhasználható. Az alkalmazásnak ebben a körében is nagy szerepet játszik a passzív réteg, mert az elektrokémiai oxidáció még nagyon koncentrált lúgos közegben is az oxidrétegen át megy végbe.

Az alumínium passzív rétegének keletkezése és tulajdonságainak vizsgálata -- gyakorlati jelentőségének megfelelően -- az elektrokémiai szakirodalomban nagy helyet foglal el. Az egyre növekvő ismeretanyag a gyakorlatban speciális szerkezeti anyagok (pl. gyorshűtött fémek, összetett anyagok, "kompozitok") vagy nagy teljesítményű kémiai áramforrások anódja formájában realizálódik.

A bonyolult rendszer teljesebb megismerésére és az ismeretek gyorsabb technológiai alkalmazására nő az igény, ugyanakkor a vizsgálati módszerek és eszközök fejlődése ezek feltárására lehetőséget is nyújt.

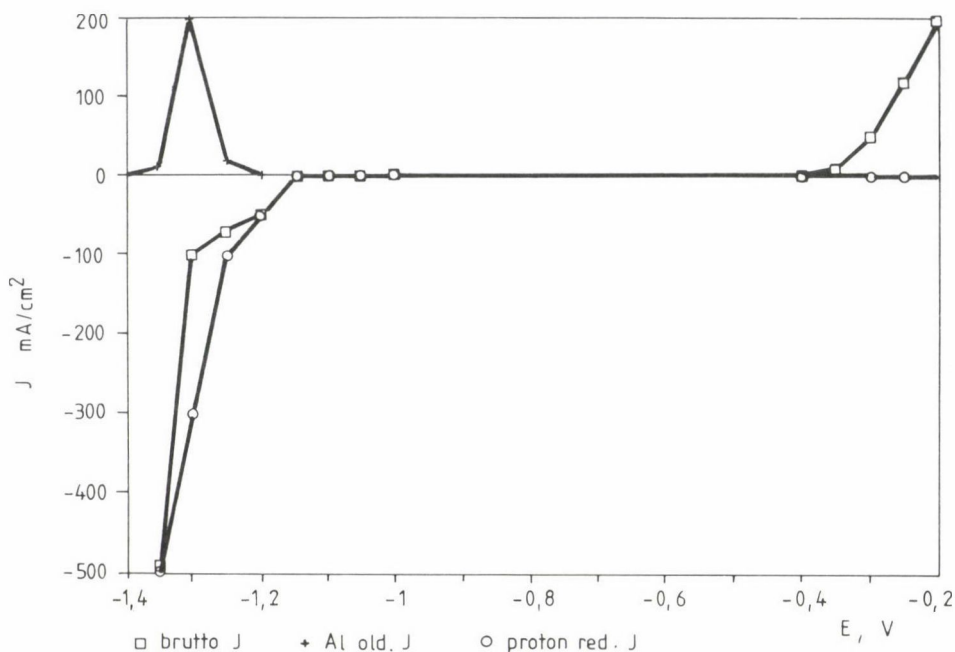
A megismerés egyik akadályja az, hogy az extrém vékony passzív réteg ionjainak állapota nagyon különbözik a tömbfázistól (bulk), mivel nagy részük a határfázisban van. Ezért a tömbfázisra meghatározott termodinamikai adatok nem használhatók. A vizsgálati módszerek szempontjából a passzív réteg kis vastagsága jelent nehézséget.

Jelen összefoglaló közlemény célja, hogy részben saját kutatási eredményeim, részben mérvadó irodalom alapján az alumínium passzíválódás néhány alapvető kérdésére adjon választ.

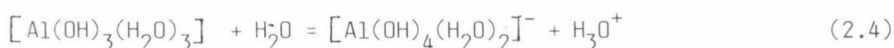
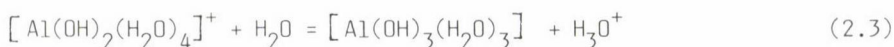
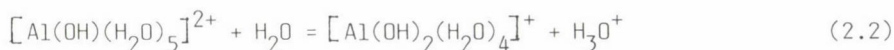
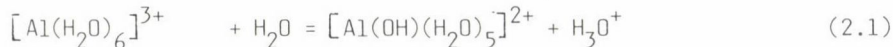
2. Az alumínium vizes közegű elektrokémiai oxidációjának termodinamikája és kinetikája

Alumínium elektrokémiai oldódása (korróziója, oxidációja) során vizes közegben hidratált alumínium(III)ionok képződnek. Az elektródpotenciáltól függően katód folyamatként hidrogén fejlődhet az 1. ábrán látható polarizációs görbe szerint. A hidratált alumíniumionok képződését az oldat összetételétől függően különböző kémiai reakciók követik, semleges egyéb ionokat nem tartalmazó oldatban (pH $4-10$) a (2.1)--(2.4) egyenletek szerint /2.1/*

*Az alumínium oxidációja elektrokémiai értelemben E. C. mechanizmusú reakciónak tekinthető, ahol a C több kémiai reakciót, a (2.1)--(2.4) egyenletekben leírt heterogén kémiai reakciókat jelenti.



1. ábra. Polarizációs görbe alumínium munkaelektrodon vizes közegben*



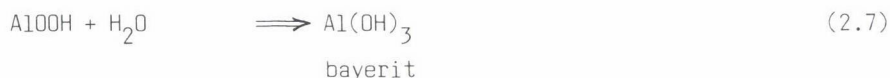
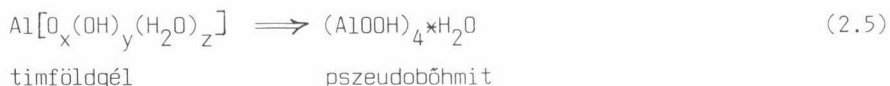
A hidrolízis gyors folyamat, különböző anionok jelenlétében vegyes komplexek is keletkeznek /2.2/.

Az alumíniumion- és hidrogénion-koncentrációtól függően többmagvú (polinukleáris) komplexek is keletkezhetnek /2.1, 3, 4/. Marboe és Bentur /2.5/ szerint oxo-hidak ($[\text{Al}-\text{O}-\text{Al}]^{4+}$) is képződhetnek. Pozitívabb elektród-potenciáloknál a hidrogénion koncentrációtól függően a víz vagy hidroxil-ionok oxidációjával anódos folyamatként oxigén is fejlődik, amely folyamat

*A továbbiakban, ha csak másként nem jelölöm, a méréseket 5N tisztaságú Aluterv-FKI gyártmányú alumíniumból készített munkaelektrodon végeztem.

végterméke vagy köztitermékei szintén reakcióba léphetnek a hidratált alumíniumionnal. Ezért az alumínium oldódásakor keletkező szilárd, gélyszerű, definiálatlan szerkezetű alumínium komplex vegyületet az $Al[O_x(OH)_y(H_2O)_z]$ általános formulával jellemezhetjük /2.6/.

A fémfelületen képződött gélyszerű alumíniumoxid vizes közegben különböző víztartalmú pszeudobőhmitté, bőhmitté, majd bayeritté alakul át az időtől, hőmérséklettől és az oldat hidrogénion-koncentrációjától függően /2.7, 8/, egyes szerzők szerint /2.4, 9/ a gélyszerű timföld gibsitté (hidrargilitá) vagy más alumínium-oxihidroxiddá alakul:



A kísérleti feltételektől függően keletkező 0,01–100 μm vastagságú passzív réteg sem a fém felületére merőleges, sem ezzel párhuzamos síkban nem homogén. Kémiai összetétele (pl. víztartalma) és szerkezete egyaránt változik, ezért egyes szerzők szerint (pl. /2.10/) a passzív film mindig két rétegből, egy belső záró és porózus külső rétegből áll (duplex film).

Az ily módon kialakuló oxidréteg (passzív réteg), valamint a reakciók melléktermékeinek koncentrációváltozása természetesen befolyásolja az alumínium oldódását. Polarizációs kísérletekben ennek megfelelően azt tapasztaljuk, hogy eltolódik a fém aktív szakasza (azonos áramsűrűség-értékek pozitívabb elektródpotenciálknál mérhetők), másrészt megváltozik a hidrogén túlfeszültsége. Ötvözetek esetén az alumínium ötvözőinek szelektív oldódásával az oxidrétegbe kerülő szennyezők kémiai, valamint ezek fém- és oxidszerkezetet megváltoztató (morfológiai) hatása tovább nehezíti a rendszer megismerését.

Az előzőekben leírt folyamattal — amelyet "oldódás-lecsapódás" modellnek is nevezhetünk (pl. /2.11/) — ellentétben, a passzív film az oldószer vagy oldat anionjával, esetleg anódos oxidáció révén keletkező oxigénnel közvetlenül a fémfelületen végbemenő szilárdfázisú reakció során is képződhet, esetleg a két folyamat párhuzamosan is lejátszódhat /2.12/. Míg az elő-

ző esetben -- a csapadékképződés megindulása is háromdimenziós lévén -- mindig háromdimenziós réteg keletkezik, addig a közvetlen felületi reakcióval monomolekuláris réteg is kialakulhat. A szilárdfázisú reakció során a fém kationjai nem kerülnek az oldatba, míg az oldódás--lecsapódás mechanizmus szerint a kationok (hidratált vagy egyéb komplex formában) oldatbeli koncentrációja jelentős lehet. Minthogy alumíniumon monomolekuláris réteg csak gázfázisú oxidációnál keletkezik, vizes közegben alumíniumon passzív réteg tisztán szilárd fázisú reakcióban nem képződik.

Az alumíniumpasszívulódás termodinamikai jellemzése a sok és definiálatlan reakciótermék és ezen anyagok termodinamikai adatainak (képződéshő, fajhő stb.) hiánya miatt csak közelítőleg lehetséges /2.3, 4, 13/. Hozzájárul ehhez az is, hogy ha számítások vagy mérések alapján ismernénk is a reakciótermékek tömbfázisú adatait, ezek nagyon különböznenek attól, ami a határfázisban lezajló folyamatokban nagyságrendekkel különböző felületi/tömbfázis részecske eloszlás esetében prognosztizálható.

Ennek ellenére a rendelkezésre álló termodinamikai adatokból az alumínium Pourbaix-diagramját (elektrodpotenciál--pH) már 1951-ben megszerkesztették /2.14, 15/. Ezt a diagramot különböző időben, egyre jobb közelítést nyújtó módszerekkel újra és újra számolták (pl. /2.4, 15, 16/), és felhasználták az alumínium elektrokémiai oxidációjának értékelésénél.

Az előzőekben leírt folyamatok nagy része heterogén kémiai átalakulás, amelyeknek a sebessége kicsi.* A termodinamikai egyensúlyi állapot elérése ilyen rendszerekben gyakorlatilag lehetetlen, ezért kétséggel kell fogadni minden olyan eredményt, amely egyszerű heterogén kémiai és elektrokémiai egyensúlyokból származtatható /2.18/.

Amint az az 1. ábrán látható alumínium polarizációs görbéből is következtethető és a gyakorlatban is tapasztalható, a passzív állapotban (kis áramú szakasz) viszonylag kis sebességgel végbemenő oldódási folyamat kinetikai vizsgálata igen nehéz feladat.

A kis csereáramú stacionárius (steady state) állapotok lassú és bizonytalan beállása tükröződik az alumínium munkaelektrodon, semleges oldatokban végzett sikertelen korróziós potenciál meghatározás kísérletekben (pl. /2.19, 20/), valamint az elektrokémiai zajmérési kísérletek viszonylagos eredménytelenségében is (pl. /2.21/).

Egy másfajta elektrokémiai modell alapján az alumínium passzív rétege bizonyos elektroreakcióknál módosított alumíniumelektrodként is felfogható.

*Alumínium esetében ennek közismerten inert komplexei miatt az átalakulások még homogén rendszerekben is lassúak /2.1/.

Az amorf, víztartalmú oxid-hidroxid film membránként is viselkedik, s ebben az esetben a módosított elektródok modellje szerint /2.22/ három határfázist, nevezetesen a fém/film, a film és a film/oldat határfázist különböztethetünk meg. Amint ezt a 3.1. alfejezetben tárgyalom, az alumínium passzív rétege módosított elektród modelljének csak a proton redukciójánál van realitása.

Az előzőekben leírt kémiai szemléletű megközelítés mellett az utóbbi időben a szilárdtestfizika elméleti és gyakorlati módszereit felhasználva egyre jobb modelleket alakítottak ki /2.10, 23, 24, 25, 26, 27/. Ezek a modellek többségükben általános passzívréteg-modellek, és alkalmazásukra főként a vas és acél felületén kialakuló passzív rétegeknél került sor.

A gyakorlat szempontjából fontos alumínium passzív réteg megismerésének más lehetőségeit kell tehát keresni. Célravezetőbbnek látszik az elektrokémiai és kémiai reakciók eredményeként létrejövő passzív réteg szerkezetének direkt vagy korróziós tulajdonságainak vizsgálata által végzett indirekt kutatása.

3. Alumínium elektrokémiai polarizációja vizes közegben

3.1. Katód- és anódreakciók komplexképzőt nem tartalmazó vizes közegben

Polarizációs (áram--potenciál) görbék elméleti szerkesztésénél és gyakorlati felvételénél egyaránt fontos az a tény, hogy az áram--potenciál függvények folytonosak és az egész potenciáltartományban értelmezhetők, ezért kevés kivételtől eltekintve a polarizációs görbék több különböző elektródreakció áramából tevődnek össze. Számos közleményben foglalkoztak a polarizációs görbék szintézisével (pl. /3.1/) és polarizációs görbék alapján a szimultán elektrokémiai folyamatok szétválasztásával (pl. /3.2/). A polarizációs görbe általában az alábbi egyenlettel írható le:

$$i_{\text{eredő}} = f(E) = \sum i_{\text{anódos}} + \sum i_{\text{katódos}} \quad (3.1)$$

Negatív standard elektródpotenciálú fémek katódos polarizációjánál figyelembe kell venni, hogy az általában hidroxóniumionok redukciójának tulajdonított áramban (amely katódos), többé-kevésbé az anódos fémoldódás árama is benne foglaltatik. Így van ez az alumínium esetében is, amint azt az 1. ábra polarizációs görbéjéről láthatjuk, vagy ahogyan azt D. D. Macdonald és társai közleményükben leírták /3.3/. Minthogy az anódos alumíniumoldódás a 2. fejezetben leírt módon passzív réteg képződésével jár, de a standard

potenciálja $-1,68$ V, a passzivitásra általában jellemző szokásos polarizációs görbék helyett a közegtől függően az egyidejűleg lejátszódó hidroxóniumion vagy víz redukciója által módosított polarizációs görbéket kapjuk.

Ebből következik, hogy a különböző módszerekkel és ennek megfelelően különböző polarizációsebességgel felvett áram—potenciál görbék önmagukban nem alkalmasak az alumínium passzivitásának vizsgálatára, mivel az egyidejűleg lejátszódó katódos és anódos elektródreakciók nem különböztethetők meg.

Katódos standard elektródpotenciálú munkaelektrodokon a fémoldódás és a kialakuló oxidréteg a polarizációs görbék reprodukálhatóságát is rontja. Jó polarizációs görbék felvételéhez vagy azonos oxidréteget eredményező előkezelés, vagy a fémfelület gyors, lehetőleg az elektrokémiai cellában végzett felújítása szükséges. Mindkét módszerre számos példát találunk az irodalomban (pl. /3.4, 5/).

A polarizációs görbék felvételénél általában fontos gyakorlati feltételek (ohmikus potenciálesés minimalizálása, valamint egyenletes és változatlan potenciál, ill. árameloszlás) biztosítására félvezető filmmel bevont munkaelektrodok esetén különösen gondosan kell eljárunk, hogy valós és reprodukálható áram- és potenciálértékeket kapjunk.

Az utóbbi időben számos közleményben foglalkoztak az alumíniumpolarizációs görbék katódos tartományának* vizsgálatával /3.3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13/.

Azt, hogy a katódos potenciáltartományban az alumínium aktív vagy passzív állapotban van-e, a katódos hidrogénfejlődés részarányának egyidejű, azonos elektródpotenciálon, más módszerrel végzett meghatározásával dönthetjük el. A meghatározás egyszerűen elvégezhető a fejlődött potenciáltól függő hidrogénmennyiség térfogatának mérése után számítással /3.9, 10, 12, 13/, kisebb hidrogénfejlődési sebességnél a keletkezett gázkeverék hidrogénkoncentrációjának gázkromatográfiás mérése után számítással /3.14/, vagy erre a célra létrehozott hidrogénkoncentráció-mérő berendezéssel /3.3, 9, 15/.

Újabban alagut-mikroszkópos módszerrel is meghatározták az alumínium aktív—passzív átmenetnek megfelelő potenciált (Flade-potenciál) /3.16/.

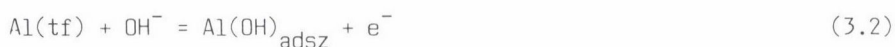
Az indirekt módon meghatározott hidroxónium redukciós áram—elektródpotenciál függvények meghatározási pontossága nem alkalmas arra, hogy az alumínium passzív rétegen lezajló elektródreakció mechanizmusát meghatározzuk. Formálisan ugyan meghatározható a Tafel-állandók értéke, de mivel ezeket a

*Az előzőekben leírtak szerint itt nem csak katódos áram folyik.

passzív réteg minősége is módosítja, nem dönthető el, hogy a hidrogénfejlődés Tafel--Volmer vagy a Heyrovsky--Volmer mechanizmus szerint megy-e végbe /2.20, 3.7, 8, 17, 18/. Az irodalomban tiszta alumíniumon lezajló hidroxóniumion redukcióra vonatkozó nagy csereáramsűrűségek és nagy Tafel--állandó értékek is arra utalnak, hogy még koncentrált savas /2.20/ és koncentrált lúgos közegben is torzítja ezeket a passzív rétegen létrejövő potenciálesés /3.3, 18, 19, 20, 21/. A passzív réteg képződésének és átalakulásának, valamint az egyidejű hidrogénfejlődésnek a téves értelmezése polarizációs /3.11/ vagy még nyitottkörü potenciálméréseknél is /3.6/ téves következtetésekre vezethet.

Ha a passzivitást és a passzív réteg keletkezését dinamikusan tekintjük, akkor a hidroxóniumionok redukciójának feltételei időben állandóan változnak, s ezért azt az alumínium oldódásától nem függetleníthetjük. A folyamatok külön nem vizsgálhatók, "csatolt" elektródreakciók.

Alumínium és ötvözetek katódos polarizáció alatti oldódásának mechanizmusát D. D. Macdonald és társai sikeresen modellezték koncentrált lúgos oldatokban /3.22, 23/, statikus polarizációs és elektródimpedancia-vizsgálataik alapján. Az alumínium oldódása, a passzív réteg kialakulása és a hidrogénfejlődés a következő részfolyamatokban zajlik le:



ahol (tf) a fém tiszta felületi helyét jelenti.

A mechanizmus szerint az alumíniumatom a hidroxidionokkal egyre nagyobb koordinációs számú (max. 3) komplexet képez, majd végül az Al(OH)_3 kémiai reakcióban reagál a hidroxidionokkal oldható aluminátot eredményezve, amely oldódási folyamat során a tiszta alumíniumfelület regenerálódik. Megfelelő feltételek és illesztési paraméterek (sebességi állandók stb.) megválasztása esetén az elektródimpedancia-spektrumok jól, a statikus áram--potenciál függvények kevésbé jól számíthatók.

A bruttó folyamat e mechanizmus szerint is a (3.8) egyenlettel írható le:



Véleményem szerint a (3.2–3.7) egyenletekkel leírt mechanizmus több szempontból nem helytálló:

1. Az alumínium oxidációjában az egyes elektronátlépések szétválasztása nem célszerű, mivel az egyes részfolyamatok, az egyes elektronátlépések a mérési gyakorlatban nem különíthetők el.

2. A nagyságrendileg különböző időállandójú reakciókat (akár elektronátlépés, akár kémiai) viszont külön kell választani egymástól.

3. A valóságot jobban leíró kémiai reakciókat kell feltételezni (lásd pl. /2.6/).

Újabbán ugyancsak koncentrált lúgos oldatban mások is /3.24/ egyszerűbb reakciómechanizmust javasolnak.

Véleményem szerint alumíniumon, vizes közegben, katódos polarizációtartományban lejátszódó anód- és katódreakciók a következő módon modellezhetők.

A bruttó áramsűrűség mindig katódos, ezért a tárgyalást célszerű a katódos folyamattal, a folyamat során átalakuló passzív rétegen (rétegben) végbemenő hidrogénfejlődéssel kezdeni.

A passzív rétegen lezajló hidrogén elektródreakció értelmezését nehezíti a reagáló hidrogénion, hidroxóniumion és víz koncentráció definiálása és ennek változása az elektródfolyamat során. Az elektrokémiai reakció több módon mehet végbe:

1. A vizes közegben katódosan polarizált indifferens elektródokon általában végbemenő elektronátlépéssel és rekombinációval az elektród felületéhez közeli hidroxóniumion-koncentrációnak megfelelő sebességgel.

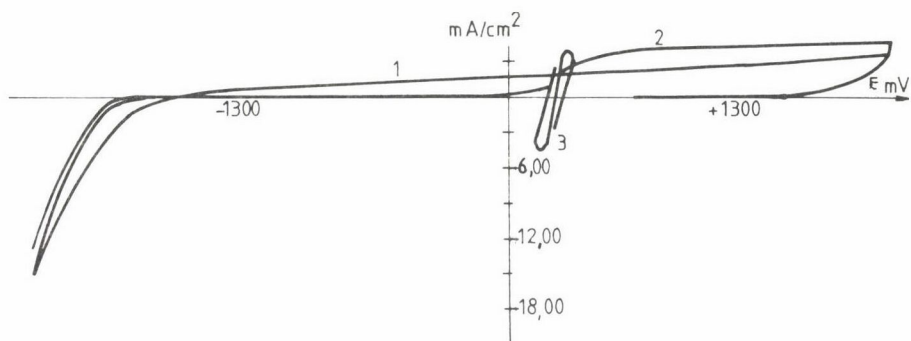
2. A passzív rétegben a réteg kialakulásakor beálló hidroxónium- vagy vízkoncentrációnak megfelelő sebességgel alagúteffektus révén.

3. A passzív rétegben transzportfolyamat (esetleg ioncsere) útján kialakuló hidroxónium- vagy vízkoncentrációnak megfelelő sebességgel.

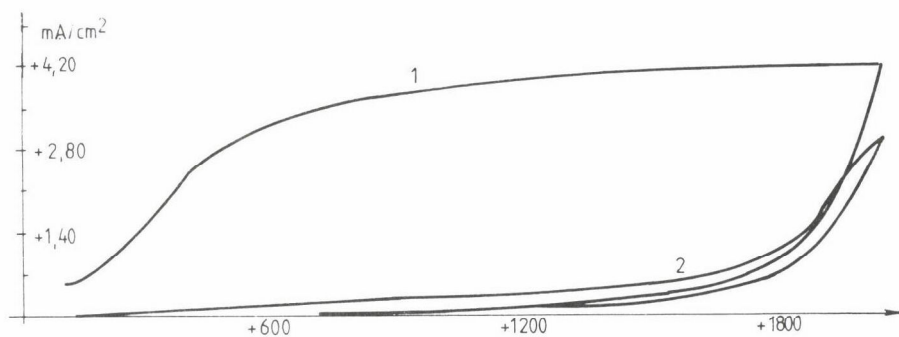
4. Az elektródpotenciáltól függően az 1., 2. és 3. pontban leírt folyamatok kombinációjával.

Alumíniumelektródon különböző hidroxóniumion-koncentrációjú oldatokban felvett polarizációs görbék alapján különbséget tehetünk az 1–4. pontokban leírt folyamatok között.

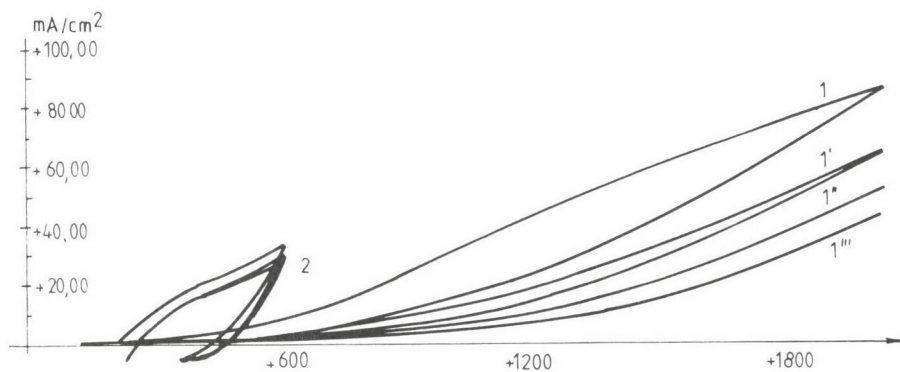
Néhány közlemény már megjelent a passzív rétegek olyan elektrokémiai vizsgálatáról, amelyek során különböző, reverzibilis (gyors) redoxirendsze-



2a. ábra. 1. katódos ind., 2. anódos ind., 3. Pt v: 1 V/s



2b. ábra. 1. ind. 10 s csisz. után, 2. ind. 10 s az első felvétel után



2c. ábra. 1. Al elektród, 2. Pt elektród, v: 100 V/s multisweep

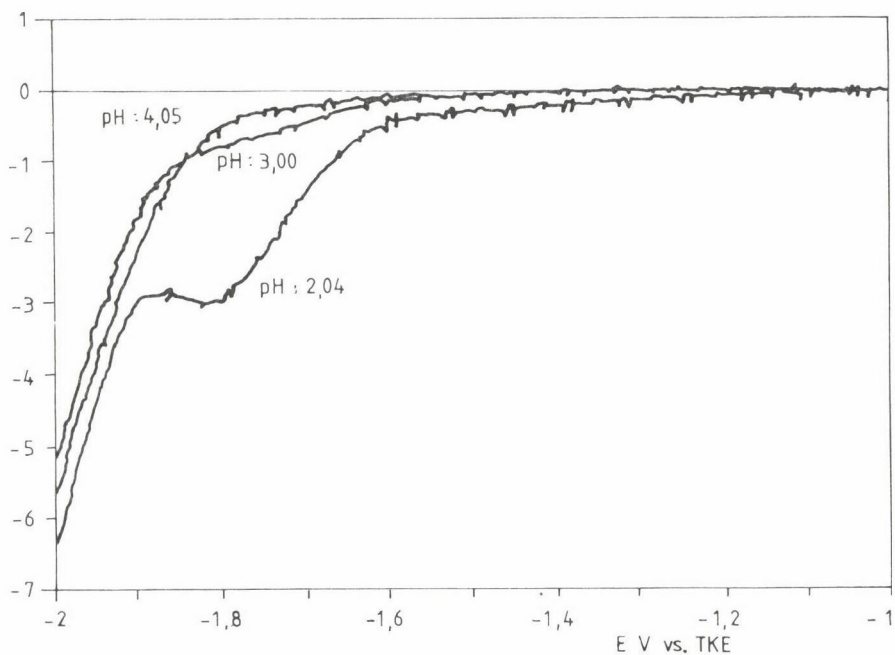
rek voltammetriás viselkedését vizsgálják az adott passzív elektródon /3.25, 26, 27/. Indifferens elektródokon a redoxirendszer mindkét komponensét egyidejűleg azonos arányban tartalmazó oldatban jellegzetes CV (ciklikus voltammetriás) redoxilépcsőt kaphatunk, amelynek áramcsúcs értékeiből látszólagos sebességi állandó határozható meg /3.28, 29, 30/. Passzív rétegek esetén a csúcsarányok megváltoznak és a csúcspotenciál-értékek eltolódnak a passzív réteg tulajdonságaitól függően /3.31, 32/.

Alumíniumelektródokon az oxidréteg kialakulása nagyon gyors, ezért ilyen reverzibilis redoxirendszerek elektródfolyamatai tapasztalataim szerint csak viszonylag gyors felvételi technikával detektálhatók. Amint az a 2a. ábrán látható, az indifferens platina elektródon a gyors elektronátlépésnek megfelelő CV görbét kapjuk. Ha a CV felvételt az alumíniumelektródon az elektródfelület csiszolása után tíz másodperccel 1 V/s polarizációsebességgel anódos irányba indítjuk olyan 0,5 mol/dm³ Na₂SO₄ oldatban, amely 0,01 mol/dm³ koncentrációban hexaciano-ferrát(II) és hexaciano-ferrát(III) ionokat tartalmaz, oxidációs áramot kapunk, míg katódos irányban nincs redukációs áram, mi több, a már előzőleg katódosan polarizált elektródon az eredetileg mérhető anódos áram is csökken. Ez a nagyon gyors oxidképződés eredménye. A 2b. ábrán látható a közvetlenül csiszolás után és tíz másodperc múlva készült CV görbéken az oxidréteg-képződés hatására csökkenő anódos áram. Ha a polarizációsebességet 100 V/s-ra növeljük, az oxidréteg-képződés jobban követhető. A 2c. ábrán látható multisweep görbék felvétele között 40 ms telik el, ez alatt az anódos áram az oxidréteg vastagodása következtében jelentősen csökken. Ugyanez pl. Pt elektródon nem tapasztalható. Alkalmas polarizációsebességet választva a kialakuló oxidréteg hatása számszerűen is jellemezhető, a hexaciano-ferrát(II) oxidációjának látszólagos sebességi állandójának csökkenésével, amely a csúcspotenciálok eltolódásából számítható.

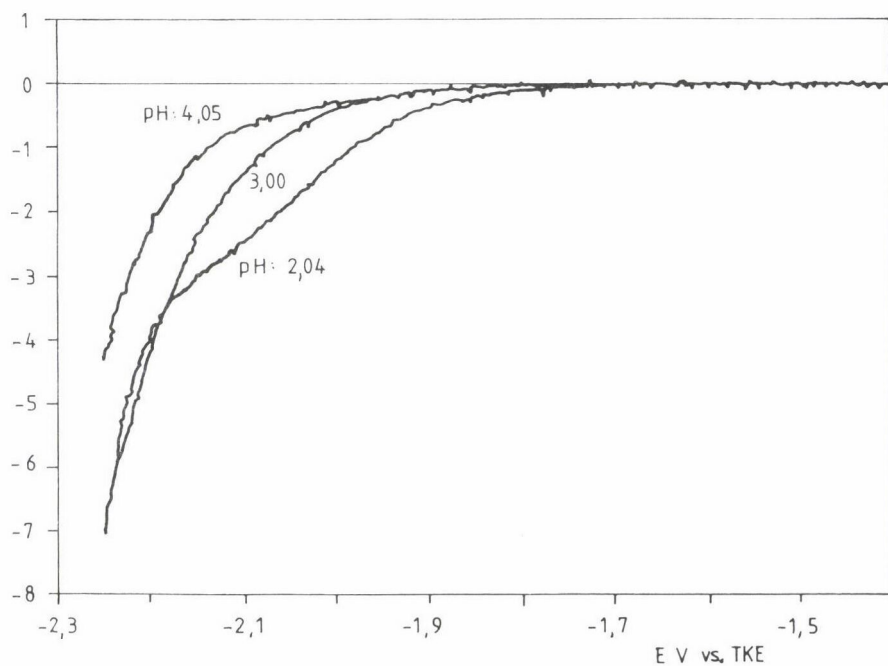
E kísérleti tapasztalatok fényében érdekes, hogy Gruberger és Gileadi /3.33/ hexaciano-ferrát(II) és hexaciano-ferrát(III), valamint kinon--hidrokinon rendszerekben redoxifolyamatokat véltek mérni, ami azonban csak polarizációs kísérleteik téves értelmezéséből adódhat.

A leírt kísérleti tapasztalatok szerint a hidroxóniumion redukciója ki-tüntetett, mivel más egyszerű redoxirendszer alumínium-munkaelektrodon nem redukálható, és ez a 2., 3. vagy 4. pontokban leírt reakcióutat valószínűsíti.

Méréseket végeztem különböző módon passzivált alumíniumelektródon, különböző közegekben annak vizsgálatára, hogy az áram milyen arányban oszlik meg az anódos alumíniumoldódás és a katódos hidrogénfejlődés között a potenciál függvényében.



3a. ábra. Polarizációs görbék kezeletlen alumínium-munkaelektrodon 1 M Na₂SO₄ oldatban



3b. ábra. Polarizációs görbék katódosan oxidreformált alumínium-munkaelektrodon 1 M Na₂SO₄ oldatban

1. táblázat

Mikrocoulometriás mérések eredményei 2 pH-jú 1 M Na₂SO₄ oldatban,
alumínium-munkaelektrodon

Hőmérséklet °C	Potenciál mV vs. TKE.	ΣQ C	Q_{kat} C	Q_{an} C	$ \Sigma Q $ C	$Q_{\text{kat}}/ \Sigma Q $ %
20	-1800	4,1	5,4	1,3	6,7	81
	-1900	4,8	6,9	2,1	9,0	77
50	-1700	4,3	6,7	2,4	9,1	74
	-1800	5,2	8,5	3,3	11,8	72

Különböző pH-jú azonos alapelektrolitban, különböző elektrokémiai módon felületkezelt munkaelektrodokon az áramarányok változására utaló alakváltozású polarizációs görbék mérhetők (pl. 3a. és b. ábra). Az ábrákon viszonylag nagy hidroxóniumion-koncentrációjú oldatokban (pH 2) látható áramcsúcs több tényező hatásaként alakulhat ki. Lehet a katódos/anódos áramarányok változásának következménye is, de lehet a lassú hidroxóniumion-transzport hatásaként fellépő diffúziós áramcsúcs is. Ez utóbbi esetben a katódos elektródreakció a 2. vagy 3. pontban leírt módon megy végbe.

A katódos és anódos parciális áramok részarányának meghatározására a polarizációs görbék extrém pontjainak megfelelő elektródpotenciálok mikrocoulometriás méréseket végeztem oly módon, hogy a keletkező hidrogéngáz mennyiségét mértem.

Példaként a 2 pH-jú Na₂SO₄ oldatban fejlődő hidrogéngáz mennyiségéből számított katódos és anódos töltésmennyiségek láthatók az 1. táblázatban. Az értékelésnél figyelembe kell venni, hogy a pH-értékek az oldatbeli és nem az elektródfelületi hidroxóniumion-koncentrációt jelentik.

A táblázat szerint a katódos hidrogénfejlődésre fogyó töltésmennyiség a beállított elektródpotenciálok az elektródreakciók össztöltés-mennyiségének mintegy háromnegyed része. Stacionárius áramértékeket feltételezve* ez a töltésmennyiség nagyságrendileg 10^{-9} mol/cm²sec reakciósebességnek felel meg -1800 mV vs. TKE elektródpotenciálon, szobahőmérsékleten.

A 2. és 3. pontban leírt két lehetőség között az áramcsúcs hőmérsékletfüggésének meghatározásával dönthetünk.

A polarográfiás gyakorlatból ismert (pl. /3.35/), hogy a diffúziós áramok hőmérsékletfüggése (η), amely főként a diffúzióállandó hőmérsékleti koefficienséből adódik, 1-2%.

*A kis áramsűrűségek miatt jól mérhető hidrogénmennyiség eléréséhez 1-2 órás elektrolízis szükséges.

2. táblázat

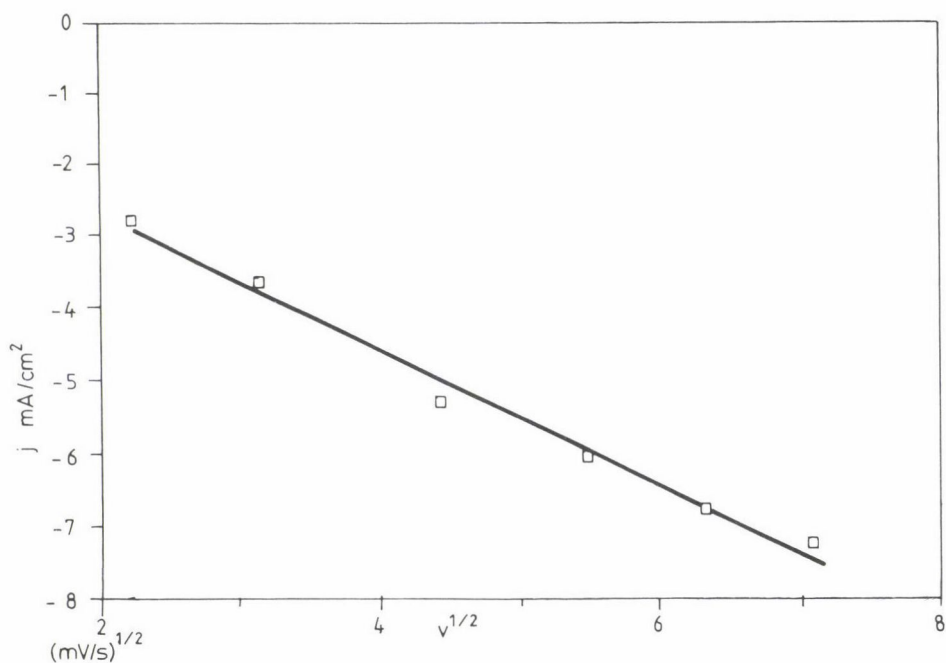
Katódosan polarizált alumíniumon mért áramcsúcs hőmérsékletfüggése

Hőmérséklet °C	Áramsűrűség mA/cm ²	Számított áramsűrűség mA/cm ²	η %/°C
30	-3,18	-4,77	0,54
40	-3,35	-5,03	1,02
50	-3,71	-5,60	

Méréseim szerint az áramcsúcs hőmérsékletfüggése, amint azt a 2. táblázat adatai mutatják, diffúziós folyamatnak felel meg.

Diffúziókontrollált elektródreakciók voltammetriás áramcsúcs értékei a polarizációsebesség négyzetgyökével egyenesen arányosak (pl. /3.36/). Méréseim szerint 1--100 mV/s polarizációtartományban 2 pH-jú 1 M Na₂SO₄ oldatban tapasztalt áramcsúcs egyenesen arányos a polarizációsebesség négyzetgyökével, amint azt a 4. ábra mutatja.

Ennek megfelelően a 3. ábrákon tapasztalt áramcsúcs a lassú anyagtranszport következménye, és arra utal, hogy a hidrogén redukciója az oxidrétegben a 3. pont szerint megy végbe.



4. ábra. Katódos áramcsúcs polarizációsebesség függése alumínium-munkaelektrodon 2,04 pH-jú 1 M Na₂SO₄ oldatban

Az előzőekben leírt, a passzív rétegben végbemenő hidroxóniumion (víz) transzport által meghatározott katódos elektródreakció-mechanizmus viszonylag kis áramsűrűségnél igaz. Negatívabb elektródpotenciálon, nagyobb áramsűrűségnél a keletkező hidrogéngáz eltávozása miatt fizikailag megbomlik a passzív réteg, s a roncsolt rétegben már nem az anyagtranszport a sebesség-meghatározó részfolyamat.

Az alumínium oldódásának megfelelő anódos folyamat elsősorban a passzív réteg szerkezetétől, másodsorban az oldat hidroxidion-koncentrációjától, harmadsorban az elektródpotenciáltól és ezért az áramsűrűségtől függően különböző módon játszódhat le. Minthogy viszonylag kis áramsűrűség-tartományban az 1. táblázat adatai szerint a bruttó folyamatnak az elektrokémiai alumíniumoldódás csak mintegy 30%-át teszi ki, ennek mechanizmusáról elektrokémiai polarizációs mérések alapján nem kaphatunk értékelhető adatokat.

Az előzőekben leírt kísérleti tapasztalatok és megfontolások alapján nem tartom megalapozottnak az elektrokémiai mérési eredmények alapján levont olyan következtetéseket, amelyek vizes közegben Al^{3+} ion képződésével vagy különböző alumíniumhibridek keletkezésével számolnak (pl. /3.6, 10, 11, 34/).

Összefoglalva: katódosan polarizált alumínium-munkaelektrodon a passzív réteg szerkezetétől és a vizes oldat hidroxóniumion-koncentrációjától függően hidroxóniumion redukálódik és anódosan alumínium oldódik, katódos bruttó áramot eredményezve. A keletkező hidratált Al^{3+} ion az elektródfelület közelében fennálló feltételektől függően hidrolizál, legtöbb esetben szilárd passzív réteget képez. Nem túl negatív polarizációnál (viszonylag kis áramsűrűségnél) a hidroxónium redukciója a passzív rétegben diffúzió-kontrollált módon megy végbe. Negatívabb elektródpotenciáloknál a fejlődő hidrogén fizikai hatása, valamint a reakció következtében növekvő hidroxidion-koncentráció kémiai hatása révén a reakciómechanizmus megváltozik. Az alumínium kezdetben a passzív rétegen keresztül, nagyobb áramsűrűségeknel pedig akadály nélkül anódosan oldódik. A bruttó reakció az alumínium három-elektronos elektrokémiai oxidációjával és a hidroxónium vagy víz elektrokémiai redukciójával, valamint a (2.1)–(2.7) kémiai reakcióegyenletekkel írható le.

Annak ellenére, hogy a passzív réteggel bevont alumínium további oxidációja fontos felületvédelmi technológia, az "eloxálás" alapfolyamata, a passzív réteg okozta nagy és a réteg inhomogenitásából következően bizonytalan potenciálesés miatt elektrokémiai módszerekkel nehezen vizsgálható. Erre láthatunk példát a 2a. ábrán, amely mutatja, hogy anódosan polarizált alumíniumelektrodon az oxidréteg gyorsan, kezdetben már néhány 10 ms idő alatt

is jelentősen változik. A fém anódos oldódásának mechanizmusa természetesen ilyen körülmények között nem tisztázott.

Az e területen megjelent közlemények legnagyobb része a technológiai paraméterek optimalizálását, makroszkopikus tulajdonságok változását (rétegvastagság, szín stb.) írja le.

A folyamat kinetikájával a 4.2. alfejezetben, bizonyos technológiai vonatkozásaival az 5. fejezetben foglalkozom.

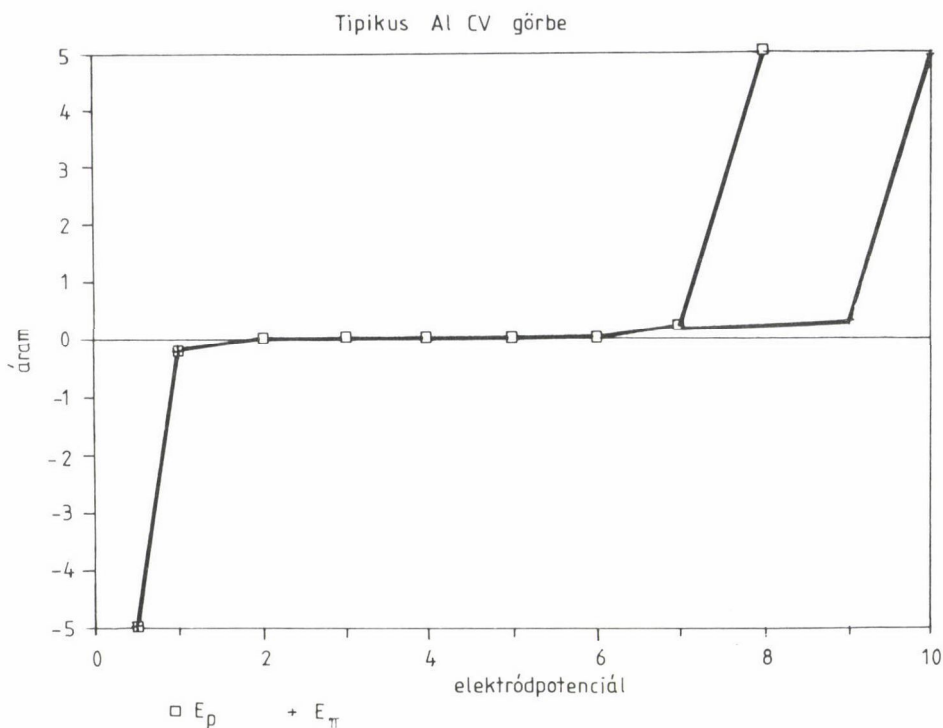
A passzív réteggel bevont alumínium anódos elektrokémiai reakciója komplexképzőt tartalmazó vizes oldatokban pozitívabb elektródpotenciálknál jobban vizsgálható.

3.2. Alumínium anódreakciója komplexképzőt tartalmazó vizes közegben

Ha a passzív filmmel bevont alumíniumelektródot komplexképzőt (agresszív aniont) tartalmazó vizes oldatban pozitív irányban polarizáljuk, a passzív film meg bomlik és ezen a helyen lokális fémoldódás indul meg. Az oldódási folyamat során a fémbe olyan üregek keletkeznek, amelyeknek mélysége többszörösen meghaladja átmérőjüket. Ez a jelenség a lyukkorrózió (pitting), amely jól megválasztott kísérleti feltételek mellett elektrokémiai módszerekkel jellemezhető /3.37, 38, 39/.

Passzív elektródok pozitív polarizációjánál komplexképző (agresszív) ionok jelenlétében bizonyos potenciálnál pozitívabb elektródpotenciálnál lyukkorrózióra utaló áramot kapunk. A 3.1. alfejezet ismeretében megállapíthatjuk, hogy e potenciálérték elsősorban az elektródreakció kinetikájától függ, ennek ellenére többen megkísérelték termodinamikai értelmezését (pl. /3.40/).

Több mint 3 mmol/dm^3 kloridiont tartalmazó oldatban az 5. ábrán látható tipikus CV görbét kapjuk. A görbén két jellemző potenciálértéket, a kritikus pitting potenciált (E_{π}) és a védőpotenciált (E_p) különböztethetünk meg. E_{π} -nél pozitívabb potenciálon mindig lyukkorrózió megy végbe, E_p -nél negatívabb potenciálon pedig sohasem történik lyukkorrózió. Az E_{π} és E_p potenciálok meghatározását sok kísérleti feltétel (oldatösszetétel, munkaelektród előélete, polarizációsebesség, hőmérséklet stb.) befolyásolja (pl. /3.4, 41, 42/), ezért ahhoz, hogy a potenciálértékeket a passzív felület minősítésére (lyukkorróziós hajlam) használjuk fel, a kísérleti feltételeket standardizálni kell. A kísérleti feltételek egységesítéséhez viszont részletesen vizsgálnunk kell ezeket hatását, a paraméterérzékenységet, amely vizsgálatok eredményei a következők /3.4, 43, 44, 45, 46, 47/:



5. ábra. Tipikus CV görbe alumínium munkaelektrodon komplexképzőt tartalmazó vizes oldatban

1. A munkaelektrod csak mechanikai megmunkálással (marás, csiszolás) kezelhető anélkül, hogy a vizsgálandó felületet számottevően megváltoztatnánk.

2. Viszonylag kis kloridion-koncentrációjú és nagy Na_2SO_4 koncentrációjú oldatban mérve csökkenthetjük a migrációs hatást, amely potenciálfüggő lévén kérdésessé teszi az egyébként is bonyolult rendszerben a jellemző potenciálértékek meghatározását.

3. Reprodukálható mérési eredményeket viszonylag lassú, 10--0,1 mV/s polarizációsebességnél kapunk.

4. Az 1--3. pontokban leírt feltételek betartásával az E_{π} potenciál értéke jellemző az alumínium és ötvözeiteinek lyukkorróziós hajlamára.

Példaként néhány különböző alumíniumon mért lyukkorróziós potenciálérték látható a 3. táblázatban.

Alumínium lyukkorróziós hajlamának minősítésére más szerzők más módszereket javasolnak (pl. indukciós idő mérése stb.) (pl. /3.48/), e módszerek alkalmazása azonban nem terjedt el.

3. táblázat

Tiszta alumínium és alumíniumötvözetek
jellemző potenciálértékei $0,05 \text{ mol/dm}^3$
NaCl és 1 mol/dm^3 Na_2SO_4 oldatban $1,4$
mV/s polarizációsebességnél

Összetétel	E_{π} mV vs. TKE	E_p
Al 4N	-410	-460
Al_3Fe	+140	-170
Al + 3,5% Al_6Fe	-430	-490
Al + 2,5% $\text{Al}_8\text{Fe}_2\text{Si}$	-310	-450
Al + 3,5% Al_5FeSi	-290	-420

A minősítési módszer standardizálásához nélkülözhetetlen a folyamatok mechanizmusának ismerete. Annak ellenére, hogy a komplexképző meghatározó szerepe a lyukkorróziós folyamatokban általánosan ismert (pl. /3.49, 50, 51/), a passzív réteg megbomlásának mechanizmusa alumínium esetében nem tisztázott.

A lyukkorrózió modernebb elméletei szerint a folyamat a következő módon megy végbe:

1. Uhlig és Kolotyrkin /3.41, 52/ kompetitív ionadszorpciók elmélete szerint ahol a fémen oxigén adszorbeálódik, a fém passzív állapotban van, ahol kloridion, ott megbomlik a passzív film.

2. Hoar és Jacob szerint kationonként néhány kloridion a kation körül adszorbeálódva komplexet képez, amely oldódik /3.49/.

3. Az ionpenetráció elmélet szerint a kloridion a passzív filmen átjutva eredményezi a lyukkorróziót /3.53/.

4. Hoar /3.54/ és Sato /3.55/ szerint a kloridion-adszorpció hatása következtében fellépő felületi erőhatások miatt a passzív réteg megtörik.

5. Macdonald ponthiba (point defect) modellje szerint /3.56/ a kloridion a passzív film oxigénhiányos helyeit foglalja el, és a hibahelyek vándorlási folyamatainak eredményeként bomlik meg a passzív réteg.

Újabb vizsgálataink eredményeként /2.6/, amelyeket részben izotópos nyomjelzéses technikával, részben CV módszerrel végeztünk, a passzív réteg a kloridionokkal heterogén kémiai reakcióba lép, és vegyes oxo-hidroxo-kloro-komplexekeken át végül jól oldódó $[\text{AlCl}_6]^{3-}$ komplex képződik, a következő egyenletrendszer szerint, ahol az azonos típusú reakciókból (vegyes komplex képződés) csak egyet írtam fel:



A lyukkorrózió megindulását a passzivitást eredetileg is fenntartó anódos áram több nagyságrendnyi növekedése jelzi, ami az alumínium lokális anódos oldódásának a következménye. A lokális áram a kezdeti 1 ms-os áramimpulzus alatt elérheti a 150 A/cm^2 -t 1 mol/dm^3 HCl-ban 65°C -on /3.57/.

Eredményeinket azóta két publikációban, más módszerekkel végzett vizsgálatok megerősítették /3.18, 58/, az általunk feltételezett és indirekt módon igazolt kémiai reakció termékeit NMR technikával azonosították. A kritikus lyukkorróziós potenciál mérésére javasolt módszert különböző módon felületkezelt alumíniumötvözetek minősítésénél és kinetikai vizsgálatoknál is sikerrel alkalmaztuk és alkalmazták más laboratóriumokban is (pl. /3.59/).

4. Az alumínium passzív rétegének direkt szerkezetvizsgálata

Az alumíniumot bevonó passzív réteg lapcentrált köbös fémrácsból álló anyagon alakult ki, amelynek felületén a kristálylapok orientációjától függően különböző, de nem orientált kristályos alumíniumnál átlagosan 10^{15} db alumíniumatom található négyzetcentiméterenként /4.1/. Az alumínium ideális kristályrács különböző indexű lapjainak atomsűrűségét a 4. táblázat tartalmazza.

A képzeletbeli* alumíniumfelületen, feltéve, hogy rácshibákat nem tartalmaz, az új felület létrehozásával járó rácsrelaxáció következtében változik a felületi atomszám. Reális kristályoknál és különösen polikristályos felületeknél a felületi atomszám nagyságrendekkel is eltérhet az előbbieken megadott értéktől /4.1/.

A (2.1)–(2.4) reakciók során keletkező felületi oxidréteg kémiai összetételét és szerkezetét sokan és sokféle módszerrel vizsgálták. A passzív réteg szerkezete semleges vizes oldatban, tiszta alumíniumon a hőmérséklet-

*A gyakorlatban oxid- vagy oxid-hidroxid-mentes alumíniumfelület nem létezik. Ennek ellenére sok szakszövegben — esetenként e munkában is — az oxidréteggel bevont fém egyszerűen alumíniumként szerepel.

4. táblázat

Felületi alumíniumatomok száma

Miller index	Al atomszám $10^{15}/\text{cm}^2$
(100)	1,225
(110)	0,866
(111)	1,414

től és az időtől függ. A különböző víztartalmú alumínium-oxid-hidroxidok átalakulása lassú folyamat, mivel az átalakulás, amint azt a későbbiekben bizonyítom, a viszonylag kis oldhatóságú alumínium-hidroxidok feloldódása és újrakeletkezése útján történik. Lowson /2.4/ pontos termodinamikai számításai szerint (a tömbfázis adataiból számítva) semleges oldatban az amorf alumínium-hidroxid keletkezése után hidrargillit képződik. A hőmérséklet emelésével 100°C felett böhmít keletkezik, amelynek passzíváló hatása kisebb. Gitzen szerint /4.2/ a hidrargillit és bayerit dehidratációja és átalakulási hőmérséklete azonos. Hart szerint /4.3/ 65°C alatt a filmnövekedés amorf alumínium-hidroxid, böhmít és bayerit szekvencia szerint történik. Hunter és Fowle szerint /4.4/ a kezdeti amorf filmből kompakt záróréteg (barrier) keletkezik. Az amorf réteg 25°C -on 1 nm vastag és 100°C hőmérsékletemeléssel újabb 1 nm-t vastagszik, míg a kristályos böhmít rétegvastagságának növekedése 3 nm. A böhmitrétegen bayerit film növekszik, amelynek növekedési sebessége idővel csökken és mintegy 100 óra elteltével nem nő tovább. Az egész oxidációs folyamat sebessége időben logaritmikusan változik, amit először Draley és társai /2.8, 4.5/ mutattak ki.

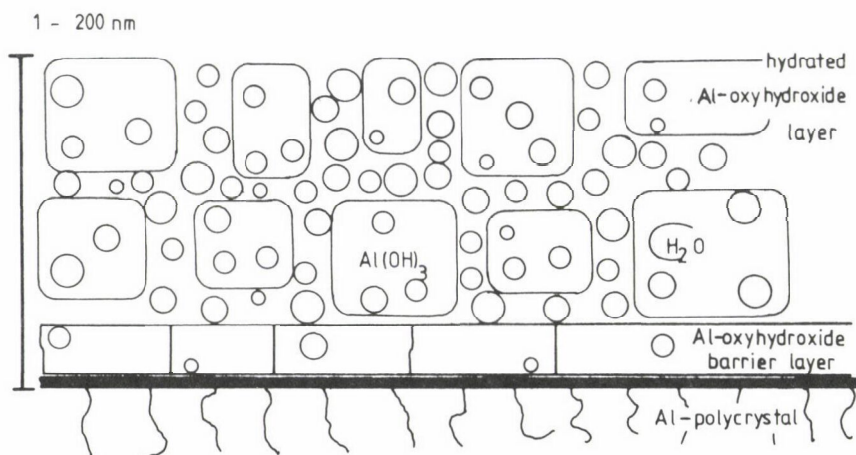
Kis energiájú elektrondiffrakciós vizsgálatok alapján kis nyomású levegőt és vízgőzt tartalmazó légtérben szintén logaritmikus időfüggésű oxidréteg-növekedést állapítottak meg /4.6/.

Néhány szerző /4.7, 8, 9/ az amorf alumínium-hidroxid és böhmít átalakulás között egy pszeudoböhmít állapotot is megkülönböztet, amely pszeudoböhmít kémiai összetétele a böhmitével megegyezik, de kristályszerkezete más.

Más szerzők szerint gyengén lúgos közegben az alumíniumon keletkező passzív réteg duplex szerkezetű, egy fémhez közeli zárórétegből és egy oldatfelőli porózus rétegből áll /4.10, 11, 12/.

Pásztázó alagút-mikroszkópos vizsgálatok szerint nedves levegőn 0,6-4 nm vastag záróréteg keletkezik 1-100 órás időtartam alatt /4.13/.

Az alumínium passzív réteg szerkezete az elektródpotenciálnak is függvénye. A passzív rétegen végzett fotoárammérések alapján megállapították,



6. ábra. Alumínium passzív réteg vázlatos szerkezete

hogy pozitív elektródpotenciáloknál sztöchiometrikus oxid-hidroxid réteg keletkezik, míg a negatívabb elektródpotenciáloknál keletkező passzív réteg oxigéndeficités (alumínium-szuboxid) /4.14/.

Vizes közegben, oxidáció során kialakuló oxidréteg vázlatos szerkezeti modelljét az előbbi információk szintéziseként a 6. ábra mutatja.

Összefoglalva megállapíthatjuk, hogy a különböző keletkezési feltételektől (oldatösszetétel és pH, elektródpotenciál stb.) függően különböző, de a fémre merőleges irányban mindig változó összetételű az alumínium-oxid-hidroxid réteg.

4.1. Különböző eredetű alumínium passzív rétegek tulajdonságainak vizsgálata tríciumos nyomjelzéssel

Vason kialakuló passzív réteg esetén O'Grady és Bockris /4.15, 16/ fedezték fel, hogy milyen nagy szerepe van a víznek az amorf passzív réteg kialakulásában. Később Bockris /4.17/ Mössbauer, Auger, XPS, ISS és SIMS spektroszkópiás, valamint ellipszometriás és izotópos nyomjelzéses módszerekkel igazolta az eredeti feltételezést, hogy a vas passzivitásában, az amorf réteg kialakulásában a rétegbe beépülő víz alapvető fontosságú.

Analógia alapján valószínűsíthető, hogy az alumíniumon kialakuló passzív rétegben is fontos szerepet játszik a beépült víz /4.18/. A beépült vízmolekulák kimutatására kézenfekvő a tríciumos nyomjelzéses módszer felhasználása.

Egy oxid-hidroxid réteggel bevont alumíniumfelületen a hidrogén különböző kötémódokban fordulhat elő, amint azt a 6. ábra is mutatja. A passzív felületen mindig található tapadó vagy fizikailag kötött (adszorbeált) víz. Az amorf szerkezet pórusaiban is adszorpcióval kötött víz van. Erősebb erővel van kötve az egyes alumínium-hidroxid molekulákat vagy e molekulákból álló rétegeket hidrogénhíddal összekötő víz. A böhmít /4.19, 20/ és a bayerrit /4.21/ kristályszerkezetben helyet foglaló hidrogén pozícióját tömbfázisú anyagokban már neutron- és röntgendiffrakciós módszerekkel kimutatták. E szerkezetvizsgálatok során is kiderült, hogy a különböző eredetű tömbfázisú minták is különböznek egymástól, és ez a különbség különösen feltűnő a hidrogén pozíciójában /4.20/. Legerősebb, molekuláris kötésben van a (2.1) reakcióban részt vevő víz.

Ennek megfelelően, ha a vízmolekulák valamilyen módon jelezhetők és nyomon követhetők, közvetlen információt kaphatunk a passzív alumínium-oxid-hidroxid réteg szerkezetéről.

Tríciumos nyomjelzéses módszerrel méréseket végeztünk különböző eredetű és különböző módon kezelt passzív alumínium felületek víztartalmának meghatározására /4.22/.

Természetes passzív rétegű, anódosan eloxált, valamint katódosan oxidreformált felületű mintákat vizsgáltunk.

A passzív felületeket tríciumtartalmú vízzel telítettük, majd a kioldott (deszorbeált)* trícium mennyiségét, tehát a víztartalommal arányos mennyiséget meghatároztuk. Az 5. táblázatban az alumínium passzív réteg vastagsága látható monomolekuláris alumínium-oxid rétegekben számolva. Az egyszerű, hatos koordinációval számolt modell (1:6 Al/H₂O arány) csak közelítésnek tekinthető, de mivel a film szerkezete a filmmel párhuzamosan is változik, a modell finomítása nem eredményezne reálisabb megközelítést. A fémfelületre merőlegesen bekövetkező többé-kevésbé folytonos szerkezetváltozásból adódó bizonytalanság és a tríciumos mérés technikából eredő mintegy $\pm 10\%$ -os szórás miatt jelentős változásként csak nagyságrendnyi "rétegvastagság" változást értékeltem.

Az 1 óráig telített felületeken mutatott deszorpciós görbék telítési jellegűek, bizonyos idő után az intenzitás adatok nem változnak. A 7. ábrából és az 5. táblázatból megállapítható, hogy a legtöbb trícium az anódos, legkevesebb a természetes rétegben kötődik meg. Az utóbbival csaknem azonos mértékű deszorpciót mutat a katódosan oxidreformált felület.

*A deszorpciós görbéknek nevezett függvények nemcsak szorpciós erővel, hanem különböző kémiai erővel kötött tríciumot is jeleznek.

5. táblázat

Az alumínium passzív réteg vastagsága tríciumos nyomjelzéses adatokból számolva, 1 órás tríciumtartalmú vizes telítés után, monomolekuláris rétegegyenértékben

Minta és kezelési mód	Telített réteg állapota	
	nedves	szárított
kezeletlen (természetes)	320 ± 30	50 ± 5
katódosan reformált trícium jelenlétében	400 ± 40	6 ± 1
katódosan reformált	370 ± 40	66 ± 7
anódosan eloxált trícium jelenlétében	2500 ± 300	100 ± 10
anódosan eloxált	11000 ± 1000	7200 ± 700

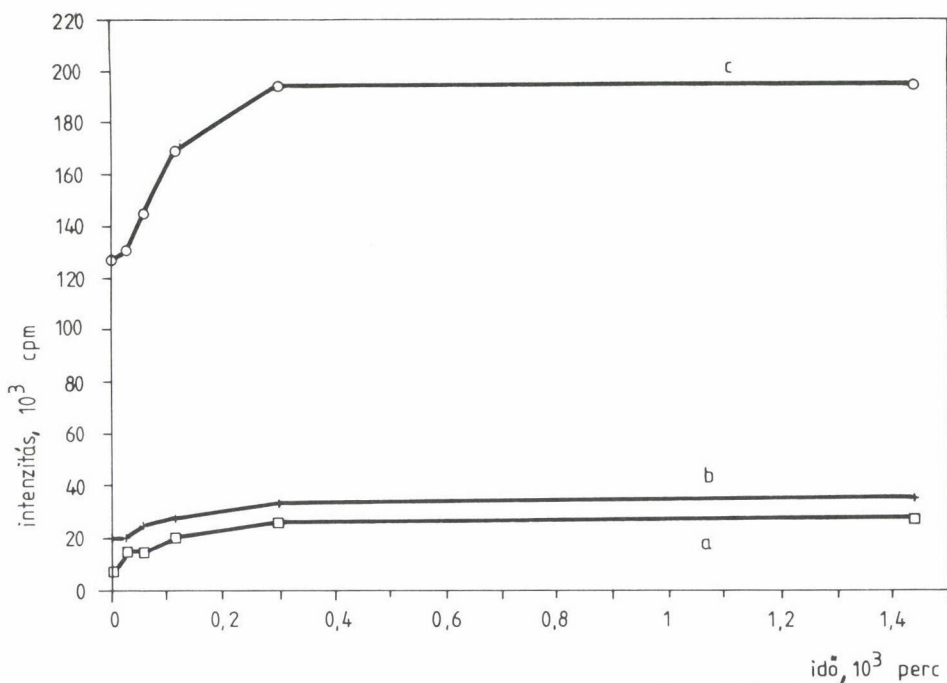
Különbséget kell tennünk a telítés után nedvesen deszorbeált és szárítás után deszorbeált felületek között. A nedves felületen a fizikailag (adszorpcióval) kötött víztartalmat is detektálhatjuk, míg a 105°C -on tíz percig szárított felületek deszorpciójánál már csak a kémiai erővel kötött tríciumot (hidrogénhidakkal kötött víz és hidroxidionok) mérjük, mivel a szárítás alatt a fizikailag kötött víz eltávozott.

A kezeletlen és katódosan oxidreformált, valamint trícium jelenlétében oxidreformált felületek cserélhető trícium mennyisége (összes vízfelvevő képesség) közel azonos. A kémiai kötésben lévő, szerkezeti víztartalom is csaknem azonosnak tekinthető.

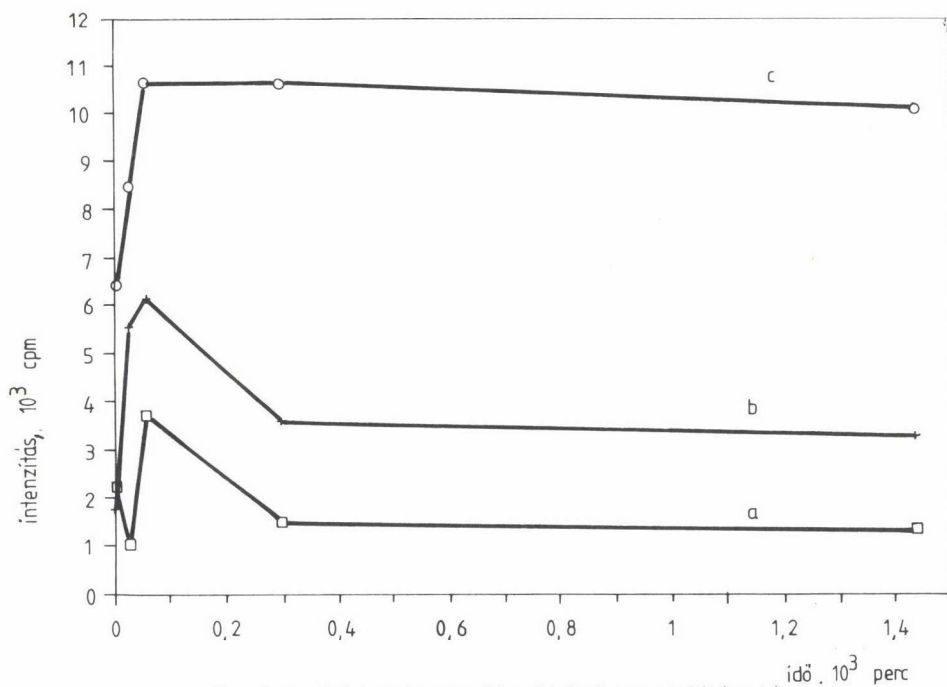
Az 5. táblázat adataiból az is látszik, hogy a katódos oxidreformálással kialakított és kezeletlen oxidréteg szerkezete lényegesen különbözik egymástól, mivel a kémiailag kötött víztartalom csak a trícium jelenlétében végzett oxidreformálásnál azonos, az oxidreformálás utáni telítés alatt nem cserélődik. E lényeges szerkezeti különbség mutatkozik meg az 5.2. alfejezetben bemutatott korróziós tulajdonságok változásában is.

Az anódosan eloxált felületeken mintegy nagyságrenddel nagyobb mennyiségű víz kötődik meg. Az eloxált, mérés technikai okból kétszer szárított felületekről azonban a többi felülettel azonos nagyságrendű, tehát az eloxált, nedvesen telített réteghez képest viszonylag kevés kémiailag kötött trícium cserélhető. Ha az anódos eloxálást trícium jelenlétében végezzük, akkor viszont több a belépült és cserélhető víz mennyisége és ennek mintegy fele szárítás után is deszorbeálódik.

A nem trícium jelenlétében végzett katódos oxidreformálás és az anódos eloxálás után egyaránt szárítási művelet és néhány órás száraz állapotú tá-



7a. ábra. Trícium deszorpciós görbék 1 óráig telített felületeken
(a) kezeletlen, (b) katódosan kezelt, (c) anódosan kezelt



7b. ábra. Trícium deszorpciós görbék 5 perc telítés után
(a) jelzett vízben, (b) NaHCO_3 oldatban, (c) katódosan NaHCO_3 oldatban

rolás következtében a tríciumos telítés előtt az oxid-hidroxid réteg átalakult. Az átalakulás után, különösen a vastag, anódos oxidációval előállított rétegnél a réteg kémiaiilag kötött hidrogéntartalma kisebb mértékben cserélhető tríciumra, amint azt az 5. táblázat 2. és 4. sorának adatai mutatják. A passzív réteg átalakulása tehát néhány óránál rövidebb idő alatt lejátszódik, és hatására a beépült víztartalom bezáródik a szerkezetbe. A folyamat eredményét tekintve az eloxálási technológiában jól ismert pórustömítésnek (pl. /4.23/) felel meg.

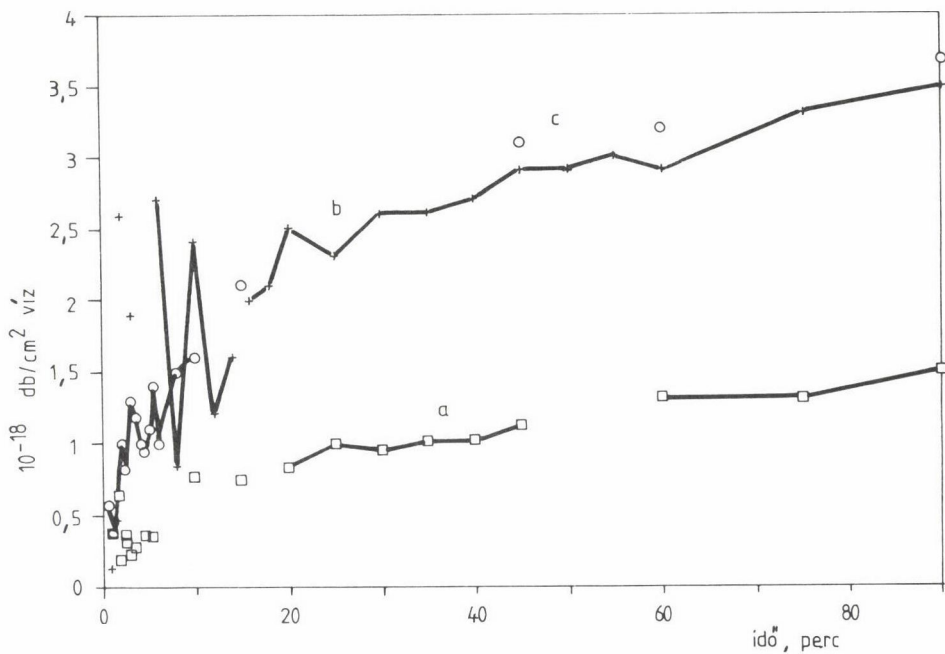
4.2. Az alumínium oxidációjának kinetikája

A rövidebb ideig történő telítések esetén a megfelelő deszorpciós görbék (7.b. és 8. ábra görbéi) néhány tízperces időállandójú felületi reakcióra utaló változásokat láthatunk. A 8.a. és 8.b. ábrákon látható cserélt vízmennyiségre átszámolt deszorpciós görbék különböző deszorpciós időkhöz tartozó intenzitásadatai a mérés hibáját jóval meghaladó "oszcillációt" mutatnak. A nagyobb időhöz tartozó intenzitásadatok csökkenése csak oly módon értelmezhető, hogy a tríciumtartalmú részecskék egy része más fázisba kerül, és ezért a folyadékmintában nem detektálható. Ez a fázis kézenfekvően az alumínium passzív rétegének szilárd fázisa.

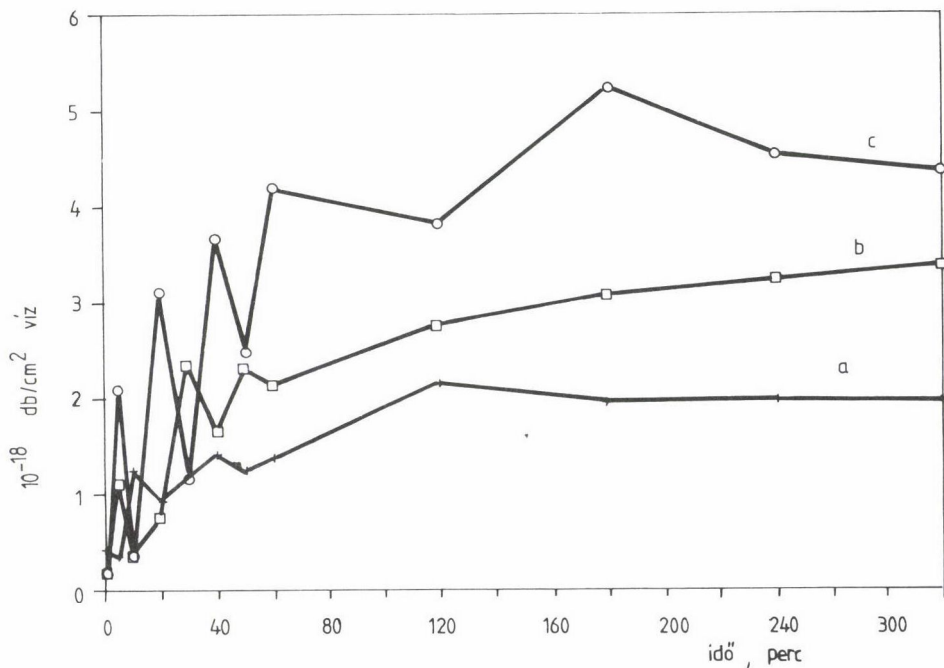
Ha a trícium deszorpciós kísérletekkel azonos feltételek között az oldatban alumíniumkoncentrációt is mérünk és ez a tríciumkoncentrációval azonos változásokat mutat, akkor a részecseke nemcsak vizet, de alumíniumot is tartalmaz. Valóban, a tríciumos kísérletekkel párhuzamosan, ICP módszerrel végzett alumíniumkoncentráció-méréseink erre utalnak, amint azt a 9.a. ábra mutatja.

Tehát a deszorpciós görbék intenzitásadatainak változása azt jelzi, hogy a felületről tríciumtartalmú alumínium-oxihidroxid komplexek deszorbeálódnak, amelyek egy idő után visszaépülnek a felületbe.

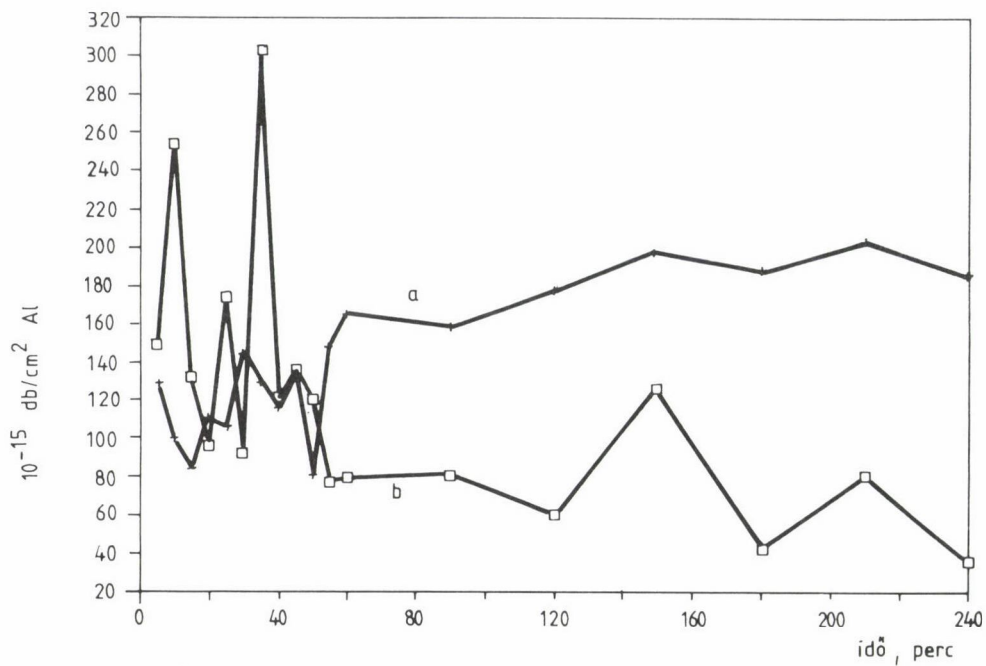
Amint azt az előzőekben tárgyaltam, a passzív réteg szerkezete amorf alumíniumhidroxid--pszeudobőhmit--bőhmit--bayerit átalakuláson megy keresztül, amelynek időállandóját napos nagyságrendűnek mérték /2.7/. Ennek megfelelően a tríciumos nyomjelzéssel detektált folyamat az amorf alumínium-hidroxid--bőhmit átalakulás lehet. A passzív réteg összetételének és szerkezetének változása ennek korrózió elleni ellenállásváltozásával is jár. Ezért pl. a felületen mért E_{π} értékeknek is a trícium deszorpciós görbékkel azonos jellegű változásokat kell mutatnia. Valóban, a 9b. ábrán látható E_{π} -t függvény az elvárt módon változik, tehát a passzív felület minősége időben egyenetlenül javul vagy romlik.



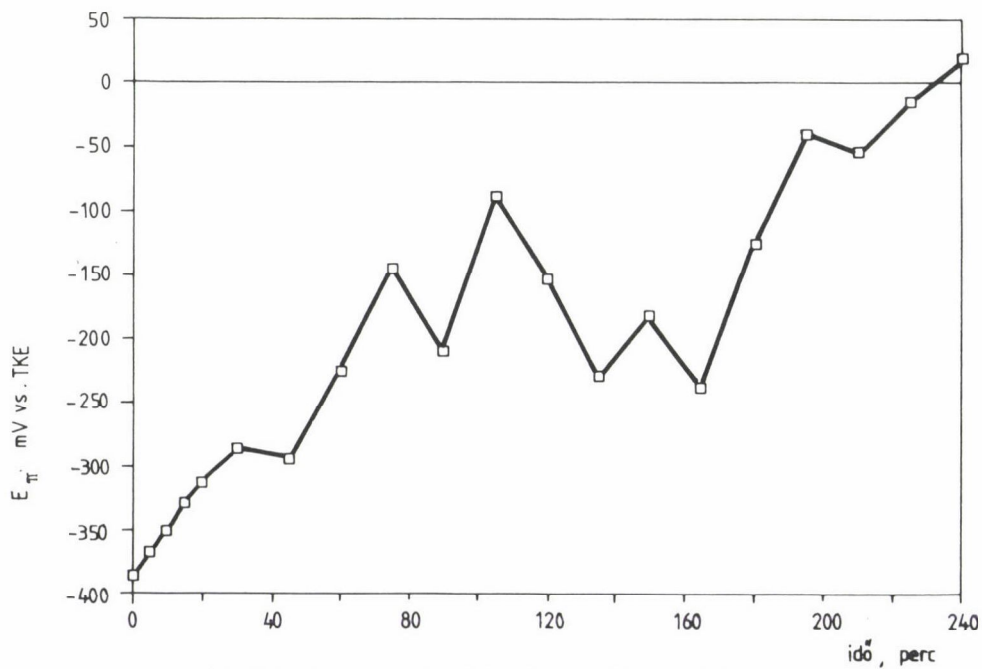
8a. ábra. A lecserélt víz deszorpciós görbéi gépi polírozású törölt lemezeknél
(a) 5 perc, (b) 10 perc, (c) 20 perc telítés



8b. ábra. A lecserélt víz deszorpciós görbéi jelzett NaHCO_3 oldatban kézi polírozásnál
(a) 5 perc, (b) 10 perc, (c) 20 perc telítés



9a. ábra. Az Al-koncentráció időbeli változása polírozott mintán
(a) vízben, (b) 1 M NaHCO_3 oldatban



9b. ábra. A pittingpotenciál változása Al-munkaelektrodon

A maximumos deszorpciós görbe, valamint az alumíniumkoncentráció időbeli változása mutatja, hogy a szilárd/szilárd heterogén átalakulás nem szilárd fázisban, hanem több részfolyamatban, oldatfázisban történik. Az oldat alumínium- és tríciumkoncentrációjának változása azonos nagyságrendű, közelítőleg egy alumíniumatomra három-négy tríciumatom esik. A felületi átalakulás az első néhány percben nagyobb, majd egyre kisebb intenzitásváltozásokat idéz elő annak következtében, hogy a folyamat sebessége időben csökken az egyre homogénebb passzív réteg kialakulása miatt. Ezért nem tapasztalhatunk oszcillációt a 7. ábrán látható, viszonylag hosszú idejű telítés után mért deszorpciós görbéken.

Az alumínium passzivitás kinetikai vizsgálatainak eredményeként megállapítottam, hogy az alumínium passzív rétege nem a jól ismert oldódás--lecsapódás modell szerint alakul ki. Az alumíniumpasszív film a "kettős oldódás--lecsapódás" modell szerint képződik. Az első oldódási lépés a fém elektrokémiai oldódása, majd ezt a gélyszerű alumínium oxid-hidroxid leválása követi. Következőekben ez a réteg feloldódik és kevésbé oldható /4.24/, nagyobb korrózióállóságú, passzív, polimer alumínium-oxid-hidroxid réteggént válik le ismét. (A modell angolul "EPDP model"-ként nevezhető, az electrochemical dissolution--precipitation--dissolution--precipitation folyamatokat kezdőbetűkkel jelölve /4.25/.)

Az alumínium passzív réteg vizsgálatára először általunk használt tríciumos nyomjelzéses módszer más, víztartalmú passzív rétegek vizsgálatánál is előnyösen alkalmazható.

5. Új elektrokémiai felületkezelő eljárás alumínium és ötvözeiteinek korrózió elleni védelmére

Az alumínium- és alumíniumötvözet-termékek felületkezelési eljárásai mindig fontos, értékmeghatározó technológiai lépések. Az alumínium elektrokémiai felületkezelése főként anódos vagy váltóáramú oxidációval, részben elektropolírozással és galvanikus fémbevonással történik. Az előző fejezetekben leírt irodalmi és mérési eredményekkel nyert ismeretek birtokában az alumínium elektrokémiai felületkezelésének elvi alapjait is újra kell értékelni.

A dolgozatnak nem célja az egyes elektrokémiai felületkezelő eljárások részletes technológiai tárgyalása, annál is inkább, mert ezt előttem már sokan, közöttük jó színvonalon magyar szerzők is megtették (pl. /4.23, 5.1,

2/). Az előzőekben leírtak alapján főként egy új, katódos elektrokémiai felületkezeléssel és a váltóáramú alumínium anodizálással foglalkozom.

Bizonyos technológiai folyamatokban vagy eltérő helyeken történő újrafeldolgozás esetén ideiglenes korrózió elleni védelem szükséges. Ilyen célokra nincs megbízható, környezetbarát eljárás. Az e fejezetben tárgyalt új módszer ezt a célt szolgálja.

5.1. Az alumínium anódos oxidációja (anodizálás) során lejátszódó folyamatok

Az alumínium anódos oxidációját ipari méretben nagyon sokféle technológiai eljárás szerint végzik /4.23/. Egyes szerzők szerint a váltóáramú alumíniumeloxálás is ezen technológiák sorába tartozik, azzal a különbséggel, hogy a folyamat csak az anódos félperiódusban megy végbe. Az 5.2. alfejezetben leírtaknak megfelelően a váltóáramú oxidáció folyamatai ennél jóval bonyolultabbak.

Az anódos oxidációval előállított oxidréteg szerkezete csaknem minden közlemény szerint (pl. /4,12, 23, 5.3, 4/) két részből áll, a fémfelülethez közel egy vékony záróréteg (barrier layer) alakul ki, míg az oxidréteg vastagabb oldat felőli része porózus csaknem minden eljárásnál. Az irodalom — különösen a technológiai irodalom — szerint az anodizáláshoz használt elektrolit összetételétől függően olyan elektrolitban (pl. bórsavban), amelyben a passzív film rosszul oldódik záróréteg, vagy olyan elektrolitban, amelyben jobban oldódik (pl. kénsavban), porózus réteg képződik. Az anódos passzív réteg képződés kinetikáját legújabban vizsgáló szerzők /5.4/ nem foglalkoznak a folyamat mechanizmusával molekuláris szinten. Az irodalomban a gyakorlat szempontjából sokkal fontosabbnak találják a réteg morfológiáját. A réteg kémiai összetételének jellemzésére általában Al_2O_3 -t adnak meg /4.23, 5.3, 4/, csak néhány szerző, pl. Dorsey IR vizsgálatok alapján /5.6/, vagy Lichtemberger /5.7/ fogadja el, hogy a passzív rétegek (a záró és porózus rétegek egyaránt) vizet vagy OH^- ionokat is tartalmaznak. Kormány /5.8/ szintén kimutatta alumínium-hidroxid és bõhmit jelenlétét.

Ono legújabb vizsgálatai szerint /5.9/ a foszforsavoldatban anódosan képződő oxidréteg egy külső, anionokat és protont tartalmazó amorf, egy közbülső kvázikristályos és egy belső kristályos rétegből áll.

Véleményem szerint a 3.2. alfejezetben leírtakhoz hasonlóan a passzív réteg képződése részben EPDP modell szerint megy végbe. A rétegvastagság növekedésével az EPDP mechanizmus mellett az elektrolitból oxidációval keletkező oxigén mint reakciópartner szereplésével a szilárd fázisú passzíválódá-

si reakció egyre inkább előtérbe kerül /2.11, 26/. Ezért a fém és a primér, amorf alumínium-oxid-hidroxid oldódás sebességétől, valamint a film közelében az oldódás révén kialakuló alumíniumtartalmú komplex koncentrációjától függően képződik záró- vagy porózus réteg. Az oldódás sebességét és a koncentrációgradienst a film közelében a technológiai berendezésben fennálló anyagtranszport viszonyok is módosítják.

A záró- és porózus réteg vastagságviszonya további anódos kezeléssel megváltoztatható /5.3, 4, 5/. Az anodizáláskor gyakran alkalmazott pórustömítés (forróvizes kezelés) során a passzív alumínium-oxid-hidroxid réteg összetétele és szerkezete egyaránt átalakul az oldódás és újralecsapódás folyamatain keresztül.

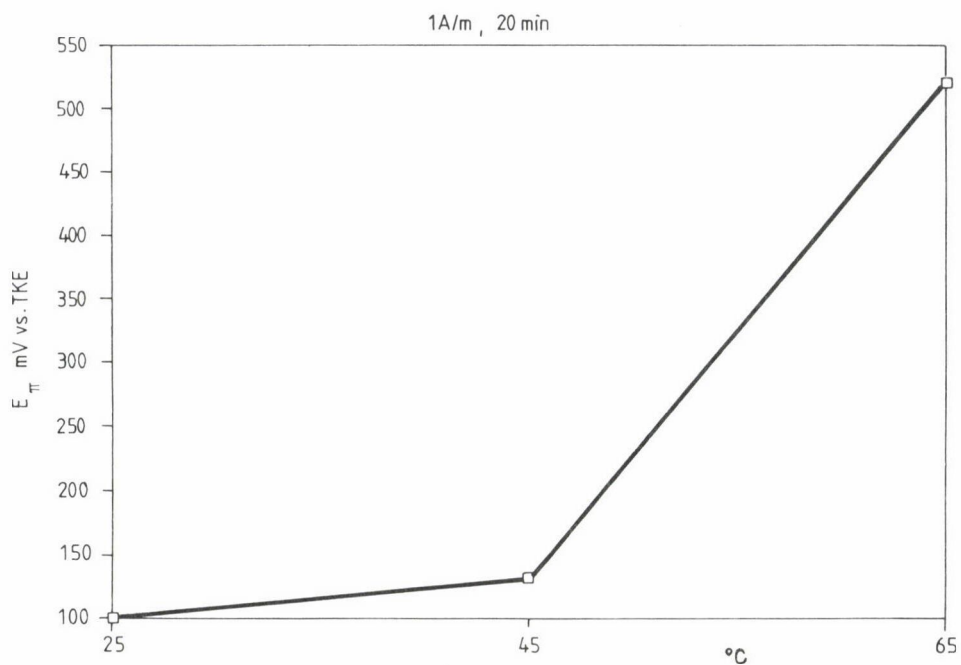
Ez a kép lényegében megfelel a 6. ábrán közölt összefoglaló modell alapján szerkesztett képnek.

5.2. Az alumínium katódos felületkezelése, az oxidreformálás

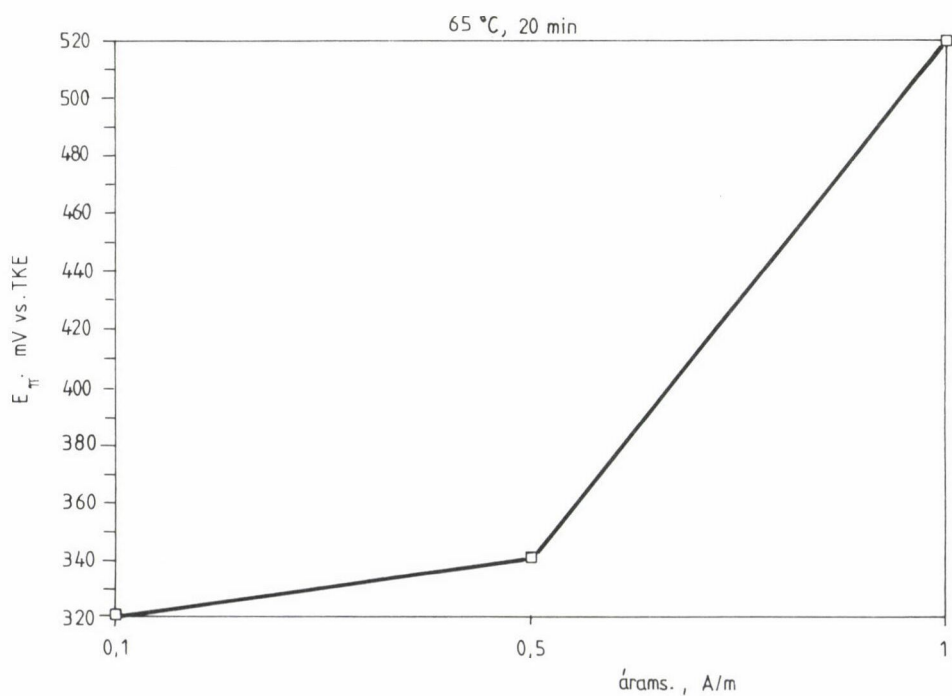
Az alumínium elektrokémiai polarizációja során, már a 2. és 3. fejezetben leírt tapasztalatok egyértelműen arra vezettek, hogy a katódos polarizációs tartományban mérhető bruttó áram legalább két részáramból, a katódos hidrogénfejlődés sebességére jellemző áramból és az alumínium elektrokémiai oldódásából eredő anódos áramból tevődik össze.

Elektrokémiai kísérleti tapasztalataink szerint tehát a vizes elektrolit összetételétől függően az alumínium katódos polarizációjával is elérhetünk fémoldódást, s az ezt követő kémiai reakciók során alumínium-oxid-hidroxid képződést. Hasonló, de határozottan ki nem fejtett következtetésre jutottak Markov és társai /5.10/, noha savas közegben, anódos oxidáció után végzett katódos polarizációs vizsgálataikkal inkább az iparban elterjedten alkalmazott váltóáramú oxidációhoz hasonló folyamatban létrehozott oxid-hidroxid réteget vizsgálták. A katódos polarizáció alatt szerintük végbemenő folyamatokra még reakcióegyenleteket is felírtak, amely egyenletek a 2. és 3. fejezetben helyesen leírt oxidréteg-képződési folyamatok bonyolultsága miatt még távoli közelítésnek sem tekinthetők.

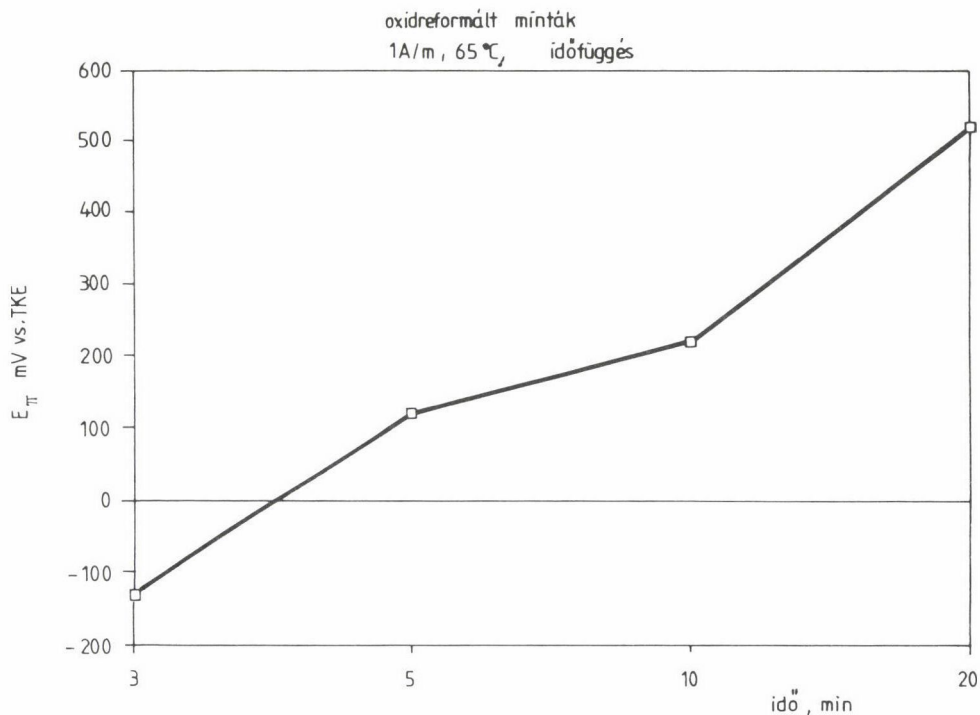
Az alumínium katódos polarizációja során a felület a hidrogénfejlődés következtében lúgosodik. Ha a közeg már eleve gyengén lúgos, pl. NaHCO_3 vagy Na_2CO_3 oldatot használunk, akkor a fémen nedves levegőn vagy az oldatban



10a. ábra. A kezelt felület E_{π} —hőmérséklet függvénye



10b. ábra. A kezelt felület E_{π} —áramsűrűség függvénye



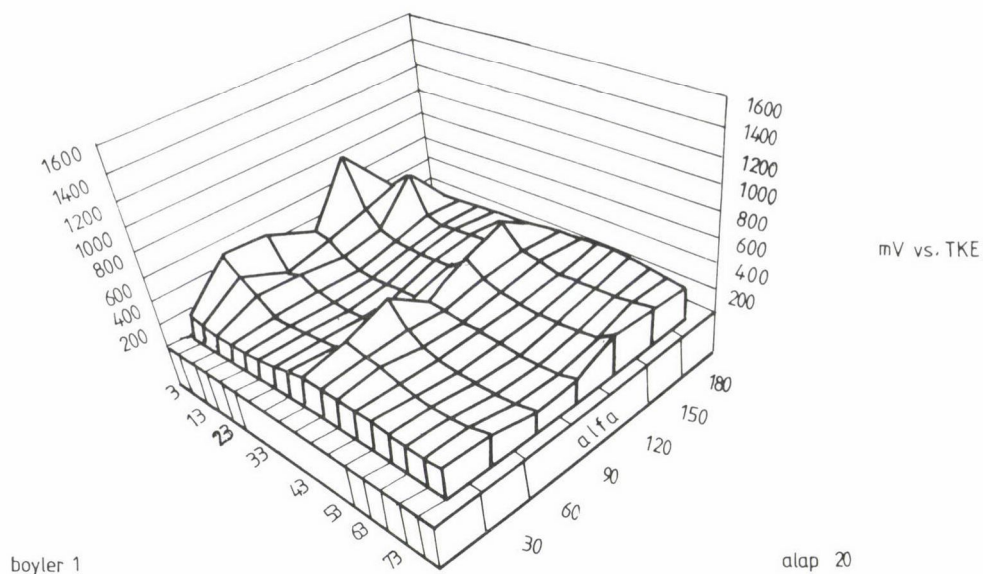
10c. ábra. A kezelt felület E_{π} -idő függvénye

képződött inhomogén alumínium-oxid-hidroxid réteg három különböző hatás eredményeként eltávozik, egyrészt oldódik az elektródfelület közelében lúgosodó oldatban, másrészt az oldódó fém és a fejlődő hidrogén fizikailag távolítja el. A folyamat előrehaladtával már egy új, jól definiált feltételek között keletkező, homogén, vékony, amorf alumínium-oxid-hidroxid réteg alakul ki [2.6, 5.11, 12, 13].

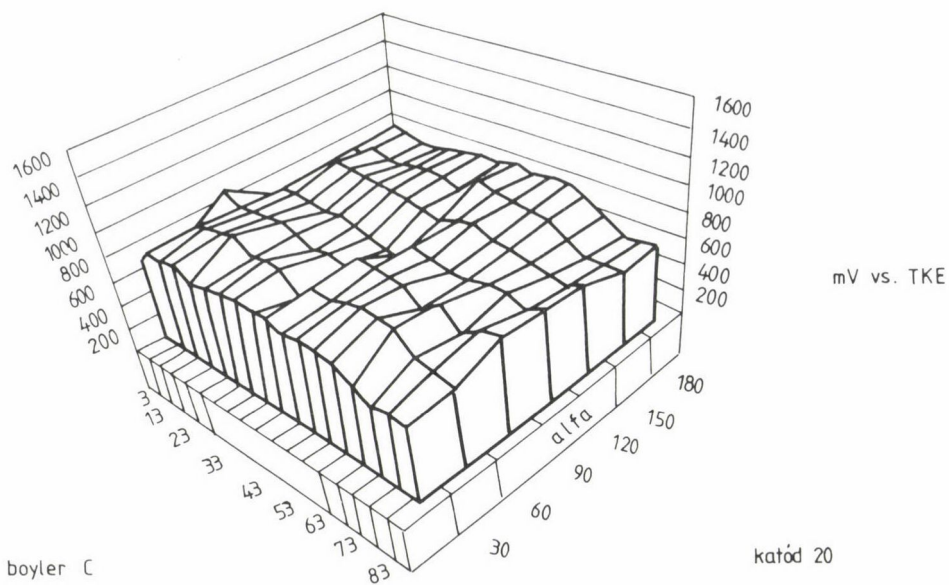
Az új passzív film korrózió-ellenállása a technológiai eljárás paramétereinek a függvénye [5.13, 14, 15]. A példaként bemutatott 10a., b. és c. ábrán a kezelési hőmérséklet, áramsűrűség és idő hatása látható. Függő változóként az alumínium korrózióállóságára jellemző E_{π} értékeket tüntettem fel, amelyeket a 3.2. fejezetben leírt módon határoztam meg.

Az eljárás során tehát az oxidréteg megújul, ezért ezt az eljárást oxid-reformálásnak nevezzük.

Az oxidréteg szerkezete teljesen más, mint a szokásos elektrokémiai anódos oxidációs eljárásokban létrehozott rétegé [5.16]. A 4. fejezetben leírt



11a. ábra. A kezeletlen fémfelület potenciáeloszlása



11b. ábra. Az oxidreformált fémfelület potenciáeloszlása

6. táblázat

Különböző összetételű kezeletlen és kezelt
alumíniumötvözetek E_{π} értékei

Fémösszetétel	E_{π} mV vs. TKE	
	kezeletlen	kezelt
4 N Al	-703	-536
AlMg _{0,5} Fe _{0,2}	-663	-543
AlMg ₁ Si ₁ Mn ₁ Fe _{0,4}	-596	-302
AlMg ₄ Mn _{0,3} Fe _{0,3}	-674	-548
AlMg ₆ Mn _{0,6} Fe _{0,3}	-658	-555
AlFe ₅	-664	-240
AlMn ₁₁	-501	-275

tríciumos nyomjelzéses vizsgálatok is azt mutatják, hogy az ily módon kialakuló réteg viszonylag vékony (5. táblázat, 7. ábra).

A réteg homogenitását a felületi potenciáeloszlás^{*} homogenitása mutatja. A 11a. és b. ábrákon egy kezeletlen és egy oxidreformált AlMg₁Si₁ ötvözet felületi potenciáeloszlása látható /5.17/. Figyelemre méltó, hogy az egyenletesebb potenciáeloszlás mellett a potenciálértékek jóval pozitívabban. Az oxidreformált réteg jobb korrózióállóságát mutatják a 6. táblázat E_{π} adatai is, amelyek meghatározását a 3.2. alfejezetben leírt módon végeztem.

A táblázat adataiból látható, hogy az oxidreformálás hatására E_{π} értéke 300-400 mV-tal pozitívabb. Szélsőséges esetekben 1 V pozitív irányú E_{π} eltolódást is mértem.

Izotópos nyomjelzéses vizsgálatokkal kimutattuk, hogy a katódos polarizáció után kialakuló homogénebb passzív réteg fajlagos kloridion adszorpciója is kisebb /2.6, 5.15/ a kisebb felületi hibahely-koncentráció következtében.

Az oxidreformálással kialakított vékony, homogén oxidréteg korrózióállósága további klasszikus korróziós méréseink szerint /5.13, 15/ jobb, mint a természetes körülmények között kialakuló passzív rétegé, de vékonyabb lévén, általában nem éri el az anódos elektrokémiai oxidációval létrehozott réteg korrózióállóságát. Ezért alkalmazási területe a környezetvédelmi szempontokból előnytelen kromátozási eljárások kiváltása átmeneti korrózió elleni védelem céljára. A környezetbarát technológiával létrehozott oxidreformált réteg korrózióállósága egyenértékű vagy jobb, mint a kromátozott felületé.

^{*}Megfelelően kiképzett, Lugin-kapillárisban végződő referenciaelektróddal letapogatott, nagy bemeneti ellenállású feszültségmérővel, desztillált vízben végzett potenciálmérések.

Összefoglalás

Az alumíniumon kialakuló passzív rétegben a beépült víznek jelentős szerepe van. A passzív réteg az alumínium-hidroxokomplexek hidrolízise és a keletkező különböző stabilitású oxo-hidroxo-komplexek reakciói révén átalakul. Elektrokémiai és trícium nyomjelzéses vizsgálataink bizonyítják, hogy a passzív réteg képződése leírható egy új — a többszörös oldódás-lecsapódás — modellel.

Az elektrokémiai vizsgálataink eredményeiből következik, hogy az alumíniumon katódos polarizációval is létrehozható korrózióálló, homogén passzív réteg. A katódos oxidreformálás a kromatozással egyenértékű felületkezelés, de környezetbarát és energia- és anyagtakarékos.

A passzív réteg megbomlása, a lyukkorrózió kémiai reakció következménye. Az agresszív, többnyire klorid-ion a passzív réteget alkotó alumínium-oxo-hidroxo komplexekkel kémiai reakcióban előbb vegyes, majd klorokomplexet képezve oldja fel a réteget. A fém/passzív réteg rendszer korróziós hajlama jól meghatározott feltételek között elektrokémiai módszerünkkel számszerűen minősíthető.

Summary

The water content of the passive layer formed on aluminium has significant role. The passive layer is reformed by the hydrolysis of aluminium hydroxo complexes and other reactions of oxo-hydroxo complexes of different stability. The formation and reformation of the passive layer can be described by a new EPDP model as it was proved by electrochemical and radiotracer experiments.

Homogeneous passive layer can be formed by cathodic surface treatment according to the electrochemical investigation. This cathodic oxide reformation process gives the same corrosion protection effect as chromating does, but this process is advantageously simple, energy saving and non-polluting.

The pitting corrosion of aluminium is a consequence of a chemical reaction. The aggressive chloride ion reacts with the aluminium oxo-hydroxo complexes forming first mixed oxo-hydroxo complexes latter soluble chlorides. The corrosion behaviour of the aluminium passive layer can be quantitatively characterized by a new electrochemical method.

Irodalom

- 2.1. Baes, Jr. C. F., Mesmer, R. E.: The hydrolysis of Cations. Wiley, New York, 1976, p. 112.
- 2.2. Holmes, L., Cole, D. L., Eyring, E. M.: J. Phys. Chem., 72, 301 (1968).
- 2.3. Wefers, K., Bell, G. M.: Oxides and hydroxides of aluminium. ALCOA Technical Paper, No. 19, 1972, p. 1.
- 2.4. Lawson, R. T.: Aust. J. Chem., 27, 105 (1974).
- 2.5. Marboe, E. C., Bentur, S.: Silicates Ind., 26, 389 (1961).
- 2.6. Tomcsányi, L., Varga, K., Bartik, I., Horányi, G., Maleczki, E.: Electrochim. Acta, 34, 855 (1989).
- 2.7. Godard, H. P., Jepson, W. B., Bothwell, M. R., Kane, R. L.: The corrosion of light metals. Wiley, New York, 1967, p. 9.
- 2.8. Berzins, A., Evans, J. V., Lawson, R. T.: Aust. J. Chem., 30, 721 (1977).
- 2.9. Graedel, T. E.: J. Electrochem. Soc., 136, 204C (1989).
- 2.10. Macdonald, D. D., Urquidí-Macdonald, M.: J. Electrochem. Soc., 137, 2395 (1990).
- 2.11. Müller, W. J.: Trans. Faraday Soc., 27, 737 (1931).
- 2.12. Armstrong, R. D.: Corr. Sci. 11, 693 (1971).
- 2.13. Bard, A. J., Parsons, R., Jordan, J.: Standard potentials in aqueous solution. Dekker, New York, 1985, p. 566.

- 2.14. Delahay, P., Pourbaix, M., van Rysselberghe, P.: Diagrammes d'équilibres potentiel-pH de quelques éléments. C.R. 3^e réunion du CITCE, Berne, 1951.
- 2.15. Pourbaix, M.: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon, Oxford, 1966, p. 168.
- 2.16. Moshier, W. C., Davis, G. D., Ahearn, J. S.: Corr. Sci., 27, 785 (1987).
- 2.17. Pourbaix, M.: Corr. Sci., 30, 963 (1990).
- 2.18. Engell, H. J., Oriani, R. A.: Corr. Sci., 29, 119 (1989).
- 2.19. Sugimoto, K., Sawada, Y.: J. Jap. Inst. Met., 37, 148 (1973).
- 2.20. Cabot, P. L., Centellas, F. A., Garrido, J. A., Pérez, E., Vidal, H.: Electrochim. Acta, 36, 179 (1991).
- 2.21. Bertocci, U., Mullen, J. L., Ye, Y.-X., in: Passivity of Metals and Semiconductors. Ed. Froment, M., Elsevier, Amsterdam, 1983, p. 229.
- 2.22. Doblhofer, K., Armstrong, R. D.: Electrochim. Acta, 33, 453 (1988).
- 2.23. Fromhold Jr., A. T.: Theory of metal oxidation. Vol. 1. Fundamentals. North Holland, Amsterdam, 1976.
- 2.24. Chao, C. Y., Lin, L. F., Macdonald, D. D.: J. Electrochem. Soc., 128, 1187 (1981).
- 2.25. Hurlen, T., Simon, C., Wilhelmsen, W., Hornkjøl, S., Gulbrandsen, E.: Electrochim. Acta, 34, 519 (1989).
- 2.26. Gerischer, H.: Electrochim. Acta, 35, 1677 (1990).
- 2.27. Pyun, S.-I., Hong, M.-H.: Electrochim. Acta, 37, 327 (1992).

- 3.1. Pearson, B. R., Brook, P. A.: Corr. Sci., 32, 387 (1991).
- 3.2. Wiese, H., Weil, K. G.: J. Electroanal. Chem., 228, 347 (1987).
- 3.3. Macdonald, D. D., Real, S., Urquidí-Macdonald, M.: J. Electrochem. Soc., 135, 2397 (1988).
- 3.4. Óvári, F., Tomcsányi, L., Túmezey, T.: Electrochim. Acta, 33, 323 (1988).
- 3.5. Burstein, G. T., Cinderey, R. J.: Corr. Sci., 32, 1159 (1991).
- 3.6. Perrault, G. G.: J. Electrochem. Soc., 126, 199 (1979).
- 3.7. Hurlen, T., Lian, H., Odegard, O. S., Valand, T.: Electrochim. Acta, 29, 579 (1984).
- 3.8. Hurlen, T., Haug, A. T.: Electrochim. Acta, 29, 1133 (1984).
- 3.9. Real, S., Urquidí-Macdonald, M., Macdonald, D. D.: J. Electrochem. Soc., 135, 1633 (1988).
- 3.10. Despic, A. R., Radosevic, J., Dabic, P., Kliskic, M.: Electrochim. Acta, 35, 1743 (1990).
- 3.11. Despic, A. R., Drazic, D. M., Balaksina, J., Gajic-Krstajic, Lj., Stevanovic, R. M.: Electrochim. Acta, 35, 1747 (1990).
- 3.12. Tomcsányi L.: Alumínium anódötvezetek összehasonlító elemzése. Tanulmány. Budapest, 1989.
- 3.13. Tomcsányi L.: Alumínium anódötvezetek minősítése elektrokémiai módszerekkel. Kutatási jelentés. VVE Szervetlen Kémiai Technológia Intézet, Veszprém, 1989.
- 3.14. Tuck, C. D. S., Hunter, J. A., Scamans, G. M.: J. Electrochem. Soc., 134, 2970 (1987).
- 3.15. Onuchukwu, A. I., Trassatti, S.: Electrochim. Acta, 33, 1425 (1988).
- 3.16. Bhardwaj, R. C., González-Martin, A., Bockris, J. O. M.: J. Electroanal. Chem., 307, 195 (1991).
- 3.17. Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. VII. Kinetics and mechanism of electrode processes. Eds Conway, B. E., Bockris, J. O. M., Yeager, E., Khan, S. U. M., White, R. E. Plenum, New York, 1983, p. 241.
- 3.18. Brett, C. M. A.: Corr. Sci., 33, 203 (1992).
- 3.19. Greef, R., Norman, C. F. W.: J. Electrochem. Soc., 132, 2362 (1985).
- 3.20. Brown, O. R., Whitley, J. S.: Electrochim. Acta, 32, 545 (1987).
- 3.21. Heusler, K. E., Allgaier, W.: Werkst. Korros., 22, 297 (1971).
- 3.22. Macdonald, D. D., Real, S., Smedley, S. I., Urquidí-Macdonald, M.: J. Electrochem. Soc., 135, 2410 (1988).
- 3.23. Macdonald, D. D., Real, S., Urquidí-Macdonald, M.: Final report to ELTECH Systems/DOE, Subcontract 100484-MLM, 1987.
- 3.24. Chu, D., Savinell, R. F.: Electrochim. Acta, 36, 1631 (1991).
- 3.25. Makrides, A. C.: J. Electrochem. Soc., 111, 392 (1964).
- 3.26. Prazák, M., Xuan Sen, T.: Electrochim. Acta, 21, 509 (1976).

- 3.27. Ammar, I. A., Darwish, S. A., Khalil, M. W., El-Taher, S.: *Electrochim. Acta*, 33, 231 (1988).
- 3.28. Farsang, Gy., Tomcsányi, L.: *J. Electroanal. Chem.*, 13, 73 (1967).
- 3.29. Farsang Gy., Rozsondai B., Tomcsányi L.: *Magyar Kémiai Folyóirat*, 76, 233 (1970).
- 3.30. Tomcsányi L., Farsang Gy., Rozsondai B.: *Magyar Kémiai Folyóirat*, 76, 236 (1970).
- 3.31. Tomcsányi, L., Vad, L.: *Corr. Sci.*, megjelenés alatt.
- 3.32. Vad L.: Passzivitás vizsgálata voltammetriás módszerrel. Szakdolgozat. VE, Veszprém, 1991.
- 3.33. Gruberger, J., Gileadi, E.: *Electrochim. Acta*, 31, 1531 (1986).
- 3.34. Radosevic, J., Kliskic, M., Dabic, P., Stevanovic, R., Despic, A.: *J. Electroanal. Chem.*, 227, 105 (1990).
- 3.35. Proszt J., Györfi K., Cieleleszy V.: *Polarográfia*. Akadémiai K., Budapest, 1964.
- 3.36. Bard, A. J., Faulkner, L. R.: *Electrochemical methods*. Wiley, New York, 1980, p. 218.
- 3.37. Sato, N., Okamoto, G.: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. Vol. 4. Eds Bockris, J. O. M., Conway, B. E., Yeager, E., White, R. E. Plenum, New York, 1981, p. 230.
- 3.38. Smialowska, S., Czachor, M.: *Int. Corrosion Conf. NACE*, 1971. Williamsburg, p. 353.
- 3.39. Foley, R. T.: *Corrosion (NACE)*, 42, 277 (1986).
- 3.40. Vermilyea, D. A.: *J. Electrochem. Soc.*, 118, 529 (1971).
- 3.41. Böhm, H., Uhlig, H. H.: *J. Electrochem. Soc.*, 116, 906 (1969).
- 3.42. Nisancioglu, K., Holtan, H.: *Corr. Sci.*, 18, 835 (1978).
- 3.43. Tomcsányi L.: Alumínium és ötvözetek korrózióállóságának voltammetriás vizsgálata. Zárójelentés D-II-6/D-1. Fémipari Kutató Intézet, Budapest, 1974.
- 3.44. Tomcsányi L.: Alumínium lyukkorróziós potenciáljának meghatározása. Témajelentés, 497-612. VVE Szervetlen Kémiai Technológiai Intézet, Veszprém, 1986.
- 3.45. Bartik I., Tomcsányi L.: *Korróziós Hét előadásai*. Budapest, 1988, p. 95.
- 3.46. Bartik I.: Doktori disszertáció. Veszprémi Egyetem, Veszprém, 1989.
- 3.47. Tomcsányi, L., Molnár, F., Bartik, I.: *Proc. of 9th European Congress on Corrosion*. Utrecht, 1988. Vol. I. p. FU 178.
- 3.48. Engell, H. J., Stolice, N. D.: *Z. Physik. Chem.*, 20, 113 (1959).
- 3.49. Hoar, T. P., Jacob, W. R.: *Nature*, 216, 1299 (1967).
- 3.50. Pou, T. E., Murphy, O. J., Bockris, J. O. M.: *J. Electrochem. Soc.*, 131, 1243 (1984).
- 3.51. Sato, N.: *Corr. Sci.*, 27, 421 (1987).
- 3.52. Kolotyrkin, Y. M.: *J. Electrochem. Soc.*, 108, 209 (1961).
- 3.53. Mc Bee, C. L., Kruger, J.: *Localized corrosion*. Eds Staehle, R. W. és munkatársai. NACE, Huston, 1974, p. 252.
- 3.54. Hoar, T. P.: *Corr. Sci.*, 7, 355 (1967).
- 3.55. Sato, N.: *Electrochim. Acta*, 19, 1683 (1971).
- 3.56. Lin, L. F., Chao, C. Y., Macdonald, D. D.: *J. Electrochem. Soc.*, 128, 1194 (1981).
- 3.57. Wiersma, B. J., Herbert, K. R.: *J. Electrochem. Soc.*, 138, 48 (1991).
- 3.58. Wong, K. P., Alkire, R. C.: *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3010 (1990).
- 3.59. Cabot, P. L., Centellas, F., Carrido, J. A., Rogríguez, R. M., Brillas, E., Perez, E., Benedetti, A. V., Sumodja, P. T. A.: *J. Appl. Electrochem.*, 22, 541 (1992).
- 4.1. Giber J., Deák A., Gaál S. és társai: *Szilárdtestek felületfizikája*. Műszaki, Budapest, 1987, p. 28.
- 4.2. Gitzen, W. H.: *Alumina as a ceramic material*. American Ceramic Soc., Washington, 1970.
- 4.3. Hart, R. K.: *Trans. Faraday Soc.*, 53, 1020 (1957).
- 4.4. Hunter, M. S., Fowle, P.: *J. Electrochem. Soc.*, 103, 482 (1956).
- 4.5. Draley, J. E., Mori, S., Loess, R. E.: *J. Electrochem. Soc.*, 114, 353 (1967).
- 4.6. Murata, Y., Ohtani, S.: *J. Vac. Sci. Techn.*, 9, 789 (1972).
- 4.7. Alwitt, R. S.: *Oxides and oxide film*. Dekker, New York, 1976, Vol. 4. p. 169.
- 4.8. Wedder, W., Vermilyea, D. A.: *Trans. Faraday Soc.*, 65, 561 (1969).
- 4.9. McCune, R. C., Shilts, R. L., Ferguson, S. M.: *Corr. Sci.*, 22, 1049 (1982).
- 4.10. Hurlen, T., Haug, A. T.: *Electrochim. Acta*, 29, 1133 (1984).
- 4.11. Hurlen, T., Haug, A. T., Salomonson, G.: *Electrochim. Acta*, 29, 1161 (1984).
- 4.12. Tabrizi, M. R., Lyon, S. B., Thompson, G. E., Ferguson, J. M.: *Corr. Sci.*, 32, 733 (1991).

- 4.13. Szklarczyk, M., Minewski, Lj., O' M. Bockris, J.: J. Electroanal. Chem., 289, 279 (1990).
- 4.14. Menezes, S., Haak, R., Hagen, G., Kendig, M.: J. Electrochem. Soc., 136, 1884 (1989).
- 4.15. O'Grady, W. E., O' M. Bockris, J.: Chem. Phys. Lett., 5, 116 (1970).
- 4.16. O'Grady, W. E., O' M. Bockris, J.: Surf. Sci., 38, 249 (1973).
- 4.17. O' M. Bockris, J.: Corr. Sci., 29, 291 (1989).
- 4.18. Okada, T.: Corr. Sci., 26, 839 (1986).
- 4.19. Hill, R. J.: Clays and Clay Minerals, 29, 435 (1981).
- 4.20. Kiss, A. B., Gadó, P., Keresztúry, G.: Spectrochim. Acta, 38A, 1231 (1982).
- 4.21. Zigan, F., Foswig, W., Burger, N.: Z. Kristallogr., 148, 255 (1978).
- 4.22. Szőkéné Nagy Zs., Somlai J., Tomcsányi L.: Korr. Figyelő XXXI, 13 (1991).
- 4.23. Csokán P.: Az alumínium elektrokémiai felületkezelése. Műszaki, Budapest, 1975, p. 81.
- 4.24. Erdey L., Pólos L.: A gravimetria mint a kémiai analízis alapja. A kémia legújabb eredményei 2. Akadémiai K., Budapest, 1970, p. 31.
- 4.25. Tomcsányi, L., Molnár, F., Szőkéné Nagy, Zs.: Proc. of 33. IUPAC Meeting. Budapest, 1991, p. 110.
- 5.1. Brace, A. W.: The technology of anodising aluminium. Draper, Teddington, 1968.
- 5.2. Tomcsányi L.: Az elektrokémiai technológia kinetikai alapjai. Kézirat. VVE Szervetlen Kémiai Technológia Intézet. Szervetlen kémiai technológia alapjai 2. Szerk.: Várhegyi Gy., Sziklai G. Veszprém, 1990, p. 124.
- 5.3. Diggle, J. W., Downie, T. C., Goulding, C. W.: Chem. Rev., 69, 365 (1969).
- 5.4. Patemarakis, G., Lenas, P., Karavassilis, Ch., Papayianis, G.: Electrochim. Acta, 36, 709 (1991).
- 5.5. Leach, J. S. L., Neufeld, P.: Corr. Sci., 9, 413 (1969).
- 5.6. Dorsey, G. A.: J. Electrochem. Soc., 113, 284 (1966).
- 5.7. Lichtenberger, E.: Metalloberfläche, 15, 38 (1961).
- 5.8. Kormány T.: Távközlési Kut. Int. Közl., 9, 113 (1964).
- 5.9. Ono, S., Ichinose, H., Masuko, N.: Corr. Sci., 33, 841 (1992).
- 5.10. Markov, G. A., Terlejeva, O. P., Sulepko, E. K.: Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR, ser. Khim. Nauk. 3, 31 (1983).
- 5.11. Tomcsányi, L., Molnár, F.: Proc. Eurocorr. '91. Budapest, 1991, p. 180.
- 5.12. Tomcsányi L., Molnár F., Bartik I. és társai: Eljárás homogén oxidréteg kialakítására alumíniumon és ötvözetein. Magyar szabadalmi bejelentés, 1989, 5841/89.
- 5.13. Molnár, F., Bartik, I., Tomcsányi, L.: Proc. 41. ISE Meeting. Prague, 1990, Vol. II. p. Fr. 38.
- 5.14. Molnár, F., Tomcsányi, L.: Abstract of 42. ISE Meeting. Montreux, 1991, p. 4—17.
- 5.15. Tomcsányi L., Molnár F.: Alumínium félgyártmányok átmeneti korrózióvédelme. Kutatási részjelentés. VVE, 1989.
- 5.16. Tasnádi, K., Nagy, Zs., Tomcsányi, L.: Abstracts of 3rd Hungarian-Austrian Joint Conference on Electron Microscopy. Balatonalmádi, 1991, p. 33.
- 5.17. Tomcsányi L., Molnár F.: Gázüzemű bojlerok alumíniumtartályának korróziós károsodása. Témajelentés. VVE Szervetlen Kémiai Technológia Intézet, Veszprém, 1989.

A kiadásért felelős az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat igazgatója
A nyomdai munkálatokat az Akadémiai Kiadó és Nyomda Vállalat végezte

Felelős vezető: Zöld Ferenc igazgató
Budapest, 1994. — Nyomdai táskaszám: 22849

Felelős szerkesztő: Csákvári Béla
Műszaki szerkesztő: Sándor István

Megjelent: 19,6 (A/5) ív terjedelemben

HU ISSN 0022-9814

CONTENTS

Inaugural Lectures

<i>Hargittai, I.</i> , the full member of the Hungarian Academy of Sciences: The perspectives of structural chemistry	1
<i>Burger, K.</i> , the full member of the Hungarian Academy of Sciences: Metal ion — coordination of biologically active macromolecules and their models of small molecules	29
<i>Vértes, A.</i> , the corresponding member of the Hungarian Academy of Sciences: Positronium chemistry	63

Reviews

<i>Tüdös, F., Földes-Berezsnich, T.</i> : Mechanism and kinetics of the inhibition of radical polymerization	95
<i>Horányi, Gy.</i> : Nernst's diffusion layer (The legend of the adhered layer) . .	149
<i>Földiák, G., Wojnárovits, L.</i> : Impulse radiolysis research in the Research Institute of Isotopes of the Hungarian Academy of Sciences	161
<i>Tomcsányi, L.</i> : Some questions on the passivation of aluminium	185

Ára: 484,— Ft 10% áfával

TARTALOMJEGYZÉK

Székfoglaló előadások

<i>Hargittai István</i> , a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja: A szerkezeti kémia perspektívái	1
<i>Burger Kálmán</i> , a Magyar Tudományos Akadémia rendes tagja: Biológiai hatású makromolekulák és kismolekulájú modelljeik fémion-koordinációja	29
<i>Vértes Attila</i> , a Magyar Tudományos Akadémia levelező tagja: Pozitroniumkémia	63

Összefoglaló értekezés

<i>Tüdős Ferenc, Földes-Bereznich Tamara</i> : A gyökös polimerizáció inhibíciójának mechanizmusa és kinetikája	95
<i>Horányi György</i> : A diffúziós réteg Nernst-féle modellje (Az adherált réteg legendája)	149
<i>Földiák Gábor, Wojnárovits László</i> : Impulzusradiolízis-kutatások az MTA Izo- tópkutató Intézetében	161
<i>Tomcsányi László</i> : Az alumíniumpasszíválódás néhány kérdése	185